

**STREUUNG VON H - UND D - ATOMEN AN
REINEN UND ADSORBATBEDECKTEN
EINKRISTALLOBERFLÄCHEN**

von
Helmut Frank
aus
Nürnberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0052

STREUUNG VON H - UND D - ATOMEN AN REINEN UND ADSORBATBEDECKTEN EINKRISTALLOBERFLÄCHEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Helmut Frank

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

21. Juli 1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Wiss. Rat und Privatdozent Dr. H. Wilsch

Zweitberichterstatter: Professor Dr. E. Mollwo

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung und Aufgabenstellung	4
2. Beschreibung der Apparatur	10
2.1 Vakuumsystem und Strahlerzeugung	10
2.2 Streuflächenhalter und Winkeleinstellung	15
2.3 Detektor	18
3. Theoretische Grundlagen für die elastische Streuung von thermischen Atomstrahlen an einer Kristalloberfläche	20
4. Streuung von atomarem Wasserstoff und atomarem Deuterium an KCl-(001) Spaltflächen	24
4.1 Präparation der KCl-Oberfläche	24
4.2 Oberflächenparameter	25
4.3 Streugeometrie	26
4.4 Diskussion der Oberflächenbeschaffenheit	27
4.5 Beugung von H-Atomstrahlen an KCl-(001)	32
4.5.1 Experimentell beobachtete Beugungsverteilung	32
4.5.2 Vergleich mit der Theorie	36
4.6 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität von der Oberflächentemperatur	44
4.7 Selektive Adsorption	49
4.7.1 Experimentelle Ergebnisse zur selektiven Adsorption für die Streuung von H_1 an KCl-(001)	55
4.7.2 Ergebnisse zur selektiven Adsorption für die Streuung von D_1 an KCl-(001)	71
4.7.3 Selektive Adsorption bei höheren Oberflächentemperaturen	76
4.8 Bindungsenergien der Gasoberflächenzustände und Vergleich mit verschiedenen Modell - potentialen	80

4.9	Vergleich mit anderen H_1 - und D_1 -Oberflächensysteme	90
5.	Versuche zur Schwingungsanregung an LiF-(001) adsorbierter Äthanol-Moleküle	94
6.	Streuung von atomarem Wasserstoff an KBr-(001)	105
6.1	Präparation der KBr-(001) Streufläche	105
6.2	Oberflächenparameter und Streugeometrie	105
6.3	Einfluß von Oberflächenstufen auf die Form des gespiegelt reflektierten Strahls	106
6.4	Selektive Adsorption an KBr-(001)	120

Anhang

A. I.	Oberflächenausdehnungskoeffizient von LiF-(001)	122
A. II.	Streuung von atomarem Wasserstoff an MgO-(001) Spaltflächen	127
A. II. 1	Oberflächenparameter und Streugeometrie	127
A. II. 2	Präparation der Streufläche	128
A. II. 3	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	129

Literaturangabe

Zusammenfassung

In einer Atomstrahlapparatur wurde atomarer Wasserstoff und atomares Deuterium an (001) Spaltflächen von KCl und KBr gestreut.

Für Oberflächentemperaturen $T_{SF} < 230$ K adsorbiert Wasser aus dem Restgas an KCl-(001) .

Kühlt man die KCl-(001) Streufläche bis auf eine Temperatur von 150 K ab, so bildet die Wasserbedeckung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (Wasserdampfpartialdruck $p_{H_2O} = 0,8 \cdot 10^{-8}$ Torr) eine Monolage oder weicht davon nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin ab.

An dieser adsorbierten Wasserschicht werden bei $T_{SF} = 150$ K intensive Beugungsmaxima der Ordnung (-1,0), (-2,0) und (-3,0) beobachtet.

Ein Vergleich zwischen experimentell bestimmten und nach einer quantenmechanischen Regenbogentheorie berechneten Intensitäten dieser Beugungsordnungen ergibt im Rahmen der Voraussetzung der Theorie eine Amplitude der Oberflächenwelligkeit von $\xi_0 = 0,76 \text{ \AA}$ für das System $H_1 \rightarrow H_2O/KCl-(001)$.

Die gespiegelt reflektierte Intensität für H_1 nimmt mit wachsendem Einfallswinkel zu und erreicht für $\theta_i = 70^\circ$ einen Maximalwert von 17 % der einfallenden Intensität I_0 . Das Verhalten für D_1 ist ähnlich, jedoch liegt hier die maximale Intensität infolge des kleineren Debye-Waller-Faktors nur bei 5 % von I_0 .

Die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten Intensität für H_1 und D_1 vom Einfallswinkel θ_i und vom Azimutwinkel γ , der die Orientierung des einfallenden Atomstrahls bezüglich der $\langle 110 \rangle$ - Kristallachse beschreibt, ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl von Minima, die durch Übergänge in gebundene Oberflächenzustände zustandekommen.

Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich folgende Oberflächenbindungsenergien bestimmen:

für atomaren Wasserstoff	für atomares Deuterium
- 29,2 ± 0,3 meV	- 19,5 ± 0,3 meV
- 21,0 ± 0,2 meV	- 15,6 ± 0,4 meV
- 14,6 ± 0,4 meV	- 11,0 ± 0,4 meV
- 9,2 ± 0,3 meV	- 7,7 ± 0,3 meV
- 5,6 ± 0,5 meV	- 4,6 ± 0,6 meV

Mit diesen experimentell gefundenen Bindungsenergien werden auf zwei verschiedenen Wegen Parameter für Modell-Potentiale bestimmt. Beide Methoden ergeben gute Übereinstimmung sowohl mit den Meßwerten als auch untereinander.

Für ein Morse-Potential der Form $U(z) = D \{ \exp(-2\kappa z) - 2 \exp(-\kappa z) \}$ als Gasoberflächenwechselwirkungspotential erhält man die Potentialparameter $D = 33,4$ meV und $\kappa = 0,54 \text{ \AA}^{-1}$.

Sie werden mit den entsprechenden Potentialparametern anderer H_1 - und D_1 -Oberflächensysteme verglichen.

Die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität von der Oberflächentemperatur zeigt einen komplizierten Verlauf, der teilweise durch die Adsorption von H_2O aus dem Restgas erklärt werden kann.

Bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an KBr-(001) Spaltflächen wird erstmals für die Streuung an Alkali-halogeniden beobachtet, daß die Form von gespiegelt reflektiertem und einfallendem H_1 -Atomstrahl nicht übereinstimmt. Mit Hilfe eines einfachen Modells, das Oberflächenstufen an KBr-(001) annimmt, können die beobachteten Abweichungen qualitativ richtig gedeutet werden.

An einer LiF-(001) Spaltfläche wurde bei einer Streuflächentemperatur $T_{SF} = 150$ K Äthanol adsorbiert. Anschließende Streuversuche mit H- und D-Atomen ergaben gegenüber der reinen LiF-(001) Oberfläche eine stark verringerte gespiegelt reflektierte Intensität.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität von der Einfallenergie bei der Streuung an äthanolbedeckten LiF-(001) Spaltflächen ergaben keine Hinweise für Anregungsprozesse von inneren Schwingungen des Äthanolmoleküls. Lediglich D-Atome mit höherer kinetischer Energie werden mit zunehmender Äthanolbedeckung relativ intensiver gestreut, wahrscheinlich infolge der durch Äthanoladsorption veränderten Oberflächen-Debyetemperatur.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Für die Untersuchung der verschiedenen Eigenschaften von Festkörperoberflächen, z. B. chemische Zusammensetzung, Struktur, Adsorptions- und Desorptionsverhalten, Oberflächendiffusion usw. sind eine Reihe von Analysemethoden entwickelt worden.

Einige der bekanntesten sind die Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED), die Infrarotspektroskopie (IRS), die Auger-Elektronenspektroskopie (AES), die Feldionenmikroskopie (FIM), die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und die Streuung von thermischen Atom- und Molekularstrahlen (LEMS).

Jede der genannten Methoden hat spezielle Vor- und Nachteile, so daß es sich als notwendig erweist, mehrere dieser Methoden gleichzeitig anzuwenden, um ein möglichst genaues Bild von Festkörperoberflächen und den an ihnen ablaufenden Vorgängen zu erhalten.

Für die Untersuchung der Wechselwirkung von neutralen Atomen oder Molekülen mit Festkörperoberflächen hat sich die Streuung von thermischen Atomstrahlen als empfindliche Untersuchungsmethode erwiesen. Die genaue Kenntnis der dabei ablaufenden Vorgänge ist im Hinblick auf viele physikalische Prozesse interessant. Als Beispiele sollen hier nur einige wenige genannt werden: geeignete Beschichtung oder Behandlung von Werkstoffen zur Verminderung des Luftwiderstandes beim Bau von Flugzeugen und Satelliten, Einfluß von Oberflächenverunreinigungen auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten, gezielte Steuerung von katalytischen Prozessen.

Thermische Atomstrahlen können auf Grund ihrer geringen kinetischen Energie nicht in einen Festkörper eindringen.

Ihr Streuverhalten ermöglicht daher direkte Aussagen über die oberste Monolage von Festkörperoberflächen und reagiert empfindlich auf Veränderungen, hervorgerufen z. B. durch Adsorption aus dem Restgas oder durch Diffusion von Volumenverunreinigungen an die Oberfläche beim Hochheizen der Oberfläche.

Ferner liegt die de Broglie Wellenlänge leichter thermischer Atome in der Größenordnung der Gitterkonstanten von Einkristalloberflächen; damit wird Beugung möglich, verbunden mit Aussagen über die Struktur von reinen Oberflächen, oder im Fall von geordneter Adsorption über die Struktur des Adsorbates.

Außerdem ist die Streuung thermischer Atom- oder Molekularstrahlen an Festkörperoberflächen bisher die einzige Möglichkeit, mittels selektiver Adsorption die Energien von Oberflächenbindungszuständen zu bestimmen.

Mit diesen experimentell ermittelten Energieniveaus können dann Parameter von Modellpotentialen bestimmt werden.

Seit den ersten Streuversuchen mit thermischen Atomstrahlen an Alkalihalogeniden mit dem Ziel, mittels Beugung die Wellennatur dieser Strahlen nachzuweisen [1-5], sind eine Vielzahl experimenteller Daten über verschiedene Gas-Oberflächensysteme gesammelt worden [6-23]. Eine hochentwickelte UHV-Technik ermöglicht inzwischen außer Alkalihalogeniden auch Halbleiter- und Metalloberflächen zu untersuchen. [24 - 32]

Auf dem Gebiet der Theorie versucht man ebenfalls in zunehmendem Maße das Streuverhalten von thermischen Atom- und Molekularstrahlen an Kristalloberflächen mit geeigneten Modellen beschreiben und erklären zu können.

Als Beispiel seien hierfür die Arbeiten von Cabrera et. al. [33], Tsuchida [34], F. O. Goodman [35-40], Garibaldi et. al. [41] und G. Wolken [42] angeführt, um nur einige zu nennen.

Die meisten bisherigen Streuexperimente mit Atom- oder Molekularstrahlen sind an reinen Oberflächen durchgeführt worden. Nur für sehr wenige Adsorbat-Substrat-Systeme liegen bereits experimentelle Ergebnisse vor.[16,18,30]

Ziel dieser Arbeit war daher die Untersuchung des Streuverhaltens von H- und D-Atomen an adsorbatbedeckten Oberflächen. Aus vakuumtechnischen Gründen kamen als Substrat hauptsächlich Alkalihalogenide in Frage.

Durch Beugungsexperimente sollte dabei geklärt werden, ob eine geordnete Adsorption vorliegt und wenn ja, in welcher Struktur bezüglich der Substratstruktur.

In vielen Hochvakuumapparaturen stellt Wasserdampf den Hauptbestandteil im Restgas. Dies gilt auch für die Atomstrahlapparatur, mit der die im folgenden beschriebenen Experimente durchgeführt wurden.

Daher lag es nahe, das Adsorptionsverhalten von Wasserdampf an Alkalihalogeniden zu untersuchen.

Durch Vergleichsmessungen an reinen - und adsorbatbedeckten Oberflächen sollten Aussagen über eventuelle Veränderungen im Gas-Oberflächen-Wechselwirkungspotential und in der Oberflächen - Debye - Temperatur gewonnen werden.

Aus Messungen mit einem ^4He -Atomstrahl ist bereits bekannt, daß bei einer Streuflächentemperatur $T_{\text{SF}} = 150 \text{ K}$ Wassermoleküle an LiF-(001) und an NaF-(001) adsorbiert sind, wobei nur bei NaF-(001) eine geordnete Struktur beobachtet werden konnte.[16, 18]

Aus der Temperaturabhängigkeit der gespiegelt reflektierten ^4He -Intensität bei der Streuung von ^4He an NaCl-(001) Spaltflächen konnte auf eine Adsorption aus dem Restgas bei Oberflächentemperaturen $T_{\text{SF}} \leq 350 \text{ K}$ geschlossen werden.[43]

Vermutlich handelt es sich dabei ebenfalls um ungeordnete Adsorption von Wassermolekülen.

Interessant war das Adsorptionsverhalten bisher nicht untersuchter Alkalihalogenid-Spaltflächen bei Einwirken von Wasserdampf.

Bei der Auswahl der Streuflächen schieden eine Reihe von Alkalihalogeniden aus, wie z. B. LiCl , NaJ , KF , da sie zu hygroskopisch und daher nicht stabil sind.

Ferner sollte die Debye-Temperatur nicht zu klein sein, da sonst nur mit einem geringen elastisch gestreuten Anteil der einfallenden Intensität zu rechnen ist. Außerdem sollten die Kristalle noch gut spaltbar sein. Diese Forderungen wurden außer von den schon untersuchten Alkalihalogeniden LiF , NaF , NaCl am besten von KCl erfüllt, so daß zunächst mit Untersuchungen an $\text{KCl}-(001)$ Spaltflächen begonnen wurde.

Brauchbar erschien auch noch KBr , obwohl hier die Debye-Temperatur mit $T_D = 174\text{K}[44]$ schon sehr niedrig liegt. Außerdem spaltet KBr schlechter als KCl , da es schon relativ weich ist. Trotzdem wurden im Anschluß an die KCl -Untersuchungen auch noch Experimente an $\text{KBr}-(001)$ Spaltflächen durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch untersucht werden, inwieweit durch Stoß mit thermischen H- oder D-Atomen eine Anregung von Schwingungen adsorbierter Atome oder Moleküle möglich ist. Solche Anregungsprozesse konnten bei der Streuung von langsamen Elektronen an einer sauerstoffbedeckten $\text{Si}-(111)$ Spaltfläche nachgewiesen werden durch Energieanalyse der gestreuten Elektronen.[45]

Mit dem Atomstrahl sollte nun nach einem sogenannten Schwelleneffekt gesucht werden, entsprechend folgenden Überlegungen:

Gegeben sei ein zweiatomiges Molekül im Gleichgewichtsabstand. Wird nun durch äußere Einwirkung, z.B. durch Stöße mit Atomen oder Molekülen der Abstand im Molekül momentan verkleinert, so treten rücktreibende Kräfte auf. Dadurch beginnen die Atome des Moleküls gegeneinander zu schwingen.

Dieses Problem kann quantenmechanisch gelöst werden. Man erhält eine Reihe von Schwingungszuständen mit diskreten Energien E_n .

Bei tiefen Temperaturen wird sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand befinden. Die Energiedifferenz zum ersten angeregten Zustand sei ΔE_{vib} .

Erfolgt nun ein Stoß mit einem Teilchen, dessen kinetische Energie kleiner als ΔE_{vib} ist, so ist ein Anregungsprozeß nicht möglich. Das Molekül bleibt im Grundzustand. Trifft jedoch ein Atom mit kinetischer Energie $E \geq \Delta E_{\text{vib}}$ auf das Molekül, so kann ein Anregungsprozeß erfolgen. Das anregende Teilchen erleidet dabei einen diskreten Energieverlust, es wird also inelastisch gestreut.

Die hier angestellten Überlegungen gelten auch für Rotationen in Molekülen und für mehratomige Moleküle. Wird nun ein Molekül auf einer Oberfläche adsorbiert, so kann es noch zusätzlich Schwingungen als Ganzes gegen die Oberfläche ausführen. Dies ergibt zusätzliche Anregungsmöglichkeiten.

Beobachtet man also den von adsorbierten Molekülen elastisch gestreuten Anteil der einfallenden Intensität in Abhängigkeit von der Einfallsenergie, so sollten sich Anregungsprozesse bei Überschreiten der dafür nötigen Energie durch ein Absinken in der beobachteten Intensität bemerkbar machen. Dies soll als Schwelleneffekt bezeichnet werden.

Für die Untersuchung von Adsorptionsvorgängen an Alkalihalogeniden benötigt man möglichst tiefe Oberflächentemperaturen. Daher wurde eine Streuflächenkühlung gebaut, mit der Oberflächentemperaturen bis 150 K erreicht wurden.

Damit war es zusätzlich möglich, Untersuchungen zur thermischen Oberflächenausdehnung, wie sie schon für NaF-(001) durchgeführt wurden [13], über einen größeren Temperaturbereich auszudehnen. Die entsprechenden Messungen für LiF-(001) werden im Anhang beschrieben.

Dabei sollte gleichzeitig geklärt werden, ob bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an LiF-(001) für Streuflächentemperaturen $T_{SF} < 230$ K Beugungsmaxima der Ordnung (1,1) nachgewiesen werden können.

Ebenfalls im Anhang werden die Ergebnisse für die Streuung von atomarem Wasserstoff an MgO-(001) Spaltflächen beschrieben.

Damit wurde erstmals bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an Festkörperoberflächen eine Streufläche verwendet, die nicht zu den Alkalihalogeniden gehört.

2. Beschreibung der Apparatur

Die bei den Messungen verwendete Atomstrahlapparatur ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden. [46]

Inzwischen sind jedoch einige Verbesserungen und Umbauten vorgenommen worden, so daß trotzdem noch einmal kurz auf die wichtigsten Einzelheiten eingegangen wird.

2.1 Vakuumsystem und Strahlerzeugung

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Atomstrahlapparatur. Diese besteht im wesentlichen aus drei Kammern, die getrennt gepumpt werden und nur durch Blendenöffnungen verbunden sind.

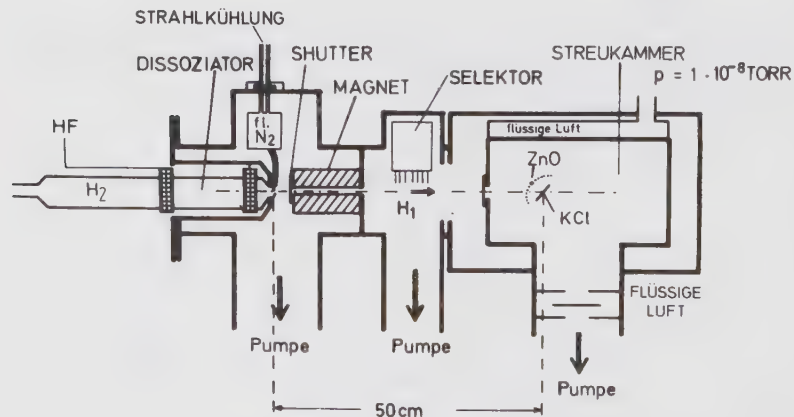


Fig. 1 Schematische Darstellung der Apparatur

Im ersten Pumpraum wird der Atomstrahl erzeugt. Dies erfolgt mit Hilfe einer Hochfrequenzentladung, die in einer Pyrexröhre molekularen Wasserstoff oder molekulares Deuterium dissoziiert. Die Einkopplung der Hochfrequenz erfolgt kapazitiv über zwei in Fig. 1 eingezeichnete Elektroden. Der aus der Strahlröhre austretende Atomstrahl besitzt eine Geschwindigkeitsverteilung, die i. a. gut durch eine Maxwellverteilung beschrieben werden kann. Dabei hat sich gezeigt, daß die Strahltemperatur im wesentlichen durch die Temperatur an der Austrittsöffnung der Strahlröhre bestimmt ist. Deshalb wurde eine Vorrichtung gebaut [47], die eine Absenkung dieser Temperatur von üblicherweise 300 K auf 148 K ermöglicht. (Fig. 2)

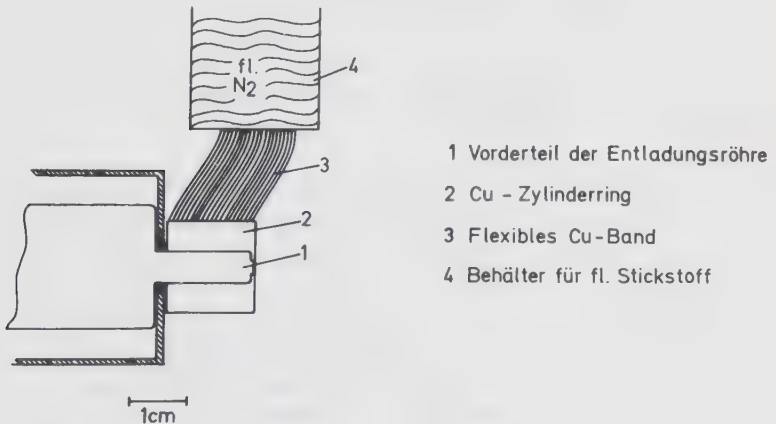


Fig. 2 Schematische Darstellung der Strahlkühlung

Damit können nun Experimente mit Atomstrahlen kleiner kinetischer Energie durchgeführt werden, da das Intensitätsmaximum der Maxwellverteilung zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird.

Im zweiten Pumpraum durchläuft der Strahl zuerst einen Quadrupolelektromagneten, danach einen mechanischen Schlitzscheiben - Geschwindigkeitsselektor. Dieser blendet aus dem einfallenden Atomstrahl mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung einen Geschwindigkeitsbereich $v_{\min} \leq v_0 \leq v_{\max}$ aus. Bei der jetzigen Anordnung der Schlitzscheiben besitzt der Selektor ein Auflösungsvermögen $R = 12 \%$, definiert durch $R = (v_{\max} - v_{\min}) / 2v_0$.

Der Magnet kann zur Erzeugung eines hüllenspin-polarisierten Atomstrahls verwendet werden. Außerdem hängt die Geschwindigkeitsverteilung bei atomarem Wasserstoff und atomarem Deuterium, die man nach Durchlaufen des 4-Pol-Magneten erhält, vom Magnetstrom ab. Je nach gewähltem Magnetstrom fokussiert der Magnet einen bestimmten Bereich der Maxwellverteilung. Dadurch wird die Geschwindigkeitsbreite des Maxwellstrahls verringert und die Intensität im Strahl bis um einen Faktor vier gesteigert.[46] Der Magnet kann also auch als Vorselektor für den Geschwindigkeitsselektor und zur Intensitätssteigerung verwendet werden.

Der dritte Pumpraum stellt die eigentliche Streukammer dar. Sie ist von einer zweiten größeren Kammer umgeben, die vom zweiten Pumpraum her gepumpt wird. Die Streukammer befindet sich also bereits selbst im Vakuum. Dieses Bauprinzip "Vakuum im Vakuum" hat den Vorteil, daß an Stelle teurer UHV - Drehdurchführungen normale Durchführungen verwendet werden können. Sichtfenster in der Streukammer und der sie umgebenden Kammer ermöglichen eine Überprüfung von Streuflächen- und Detektorjustierung auch unter Vakuum.

Die vorhandene Kammerkühlung und -heizung wurde verbessert. An Stelle der früheren aus V2A - Stahl gefertigten Deckplatte der Streukammer, auf der sich ein Reservoir für flüssigen Stickstoff befand, wird die Streukammer jetzt durch eine Deckplatte aus Kupfer abgeschlossen.

Auf diese sind ein Mantelheizleiter und eine von flüssigem Stickstoff durchströmte Kühlschlange aus Kupferrohren aufgelötet. Dadurch besteht ein wesentlich besserer thermischer Kontakt zu den vernickelten Kupferplatten, aus denen die Seitenwände der Streuflächenkammer bestehen. Die Streukammer kann jetzt bis auf 100 K gekühlt und bis auf 600 K ausgeheizt werden. Eine ständige Kontrolle der Restgaszusammensetzung ist mit Hilfe eines in der Streukammer eingebauten Quadrupol-Massenspektrometers möglich.

Um Untersuchungen von Adsorptionsvorgängen an Festkörperoberflächen durchführen zu können, wurde ein Gas-einlaßsystem gebaut.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Betriebsdaten der Apparatur zusammengestellt.

Tab. 1 Betriebsdaten der Apparatur; in Klammern sind die Werte bei geöffnetem Shutter angegeben

Druck in der Entladungsröhre p_0 0,5 - 2 Torr, variabel einstellbar

1. Pumpraum:

p_1 $1 \cdot 10^{-6}$ Torr
im Strahlbetrieb: $1 - 2 \cdot 10^{-4}$ Torr
Öldiffusionspumpe
Alcatel 2000
Pumpenöl: Diffelen leicht

2. Pumpraum

p_2 $2 \cdot 10^{-6}$ Torr ($4 - 5 \cdot 10^{-6}$ Torr)
Öldiffusionspumpe
Leybold DI 1000
Pumpenöl: Diffelen normal

3. Pumpraum

p_3 $1 \cdot 10^{-8}$ Torr ($1 - 2 \cdot 10^{-8}$ Torr)
Öldiffusionspumpe:
Leybodiff 1000
Pumpenöl: DC 705
Stickstoffbaffle

Restgasspektrum: Überwiegend H_2O , CO , N_2 , H_2 ferner O_2 und CO_2 ; bei ausgeheizter und anschließend auf 100 K gekühlter Kammer keine Kohlenwasserstoffe mehr nachweisbar.

Sender:

Eingangsleistung:	400 W max, kann variiert werden
Frequenz:	22,5 MHz
Dissoziationsgrad für H_2 :	85 % $\pm$ 10 %
Entladungsrohröffnung:	1,5 mm $\emptyset$
1. Blende:	2 mm $\emptyset$, mit einem Shutter verschließbar
2. Blende:	kanalförmig: 8 mm lang, 3 x 0,8 mm ² Querschnitt
Strahlbreite, gemessen in der Einfallsebene am Ort des Targets:	
Öffnungswinkel des Strahls:	1,4 mm 0,35°

2.2 Streuflächenhalter und Winkeleinstellung

Die doppelwandige Ausführung der Streukammer ermöglicht die Verwendung durchgehender Achsen für die Einstellung von Einfallswinkel und Detektorwinkel. Es genügt außerdem, die Durchführungen lediglich an der Außenkammer abzudichten, da der durch die Achsendurchführungen bedingte Gasanfall in der Streukammer gegenüber dem Gasanfall durch die Eintrittsblende vernachlässigt werden kann. Dies gilt selbst dann noch, wenn die Achsen wie hier nur glatt durch die Wand der Streukammer geführt werden.

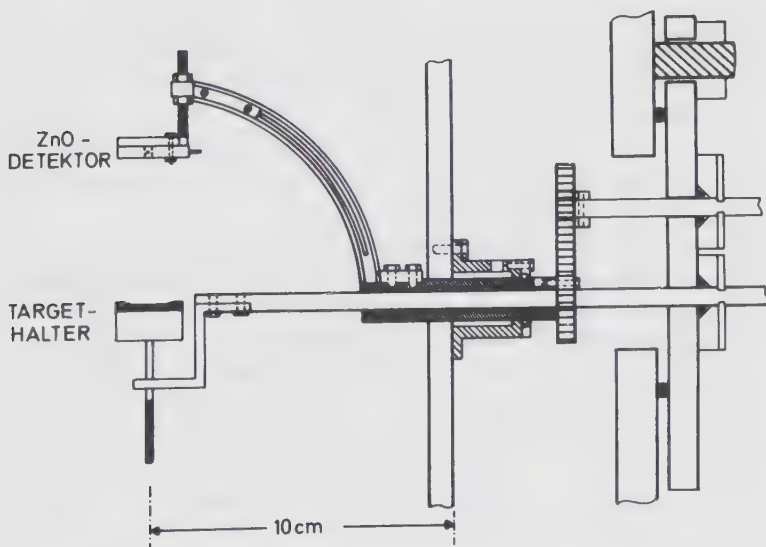


Fig. 3 Anordnung der Drehachsen zur Einstellung von Einfallswinkel (Targethalter) und Detektorwinkel (ZnO - Detektor)

Fig. 3 zeigt die Anordnung für die Einstellung von Einfallswinkel und Detektorwinkel. Die Achse für die Drehung der Streufläche und die Detektordrehachse sind konzentrisch gearbeitet; damit entfällt eine gegenseitige Justierung beider Achsen zueinander. Der Detektor kann auf einem Bügel verschoben werden, sein Abstand von der Streufläche bleibt dabei konstant. Dadurch sind sowohl Messungen in als auch außerhalb der Einfallsebene möglich. Einfallswinkel und Detektorwinkel können in $0,2^\circ$ Schritten von -90° bis $+90^\circ$ eingestellt werden.

Ein am Streuflächenhalter angebrachter Hebelarm ermöglicht mit Hilfe einer von außen verschiebbaren Achse eine Drehung der Streufläche um ihre Oberflächennormale. Dadurch kann der Winkel zwischen einer in der Oberfläche liegenden Kristallachse und der Einfallsebene verändert werden.

Für Messungen im direkten Strahl kann die Streufläche seitlich aus dem Strahl herausgezogen werden; die sonstige Geometrie bleibt dabei unverändert.

Als Streuflächenheizung dient ein Kupferblock mit 68 Bohrungen, durch die ein mit Keramikröhrchen isolierter Tantaldraht gezogen wird. Bei einem Heizstrom von 1 A und einer Spannung von 35 Volt kann damit die Streufläche bis auf eine Temperatur von 750 K hochgeheizt werden. Zur Kühlung der Streufläche ist an der Oberseite des Kupferblocks ein Kupferband befestigt, das mit einem Reservoir für flüssigen Stickstoff verbunden ist. Damit werden Streuflächentemperaturen bis zu 150 K erreicht.

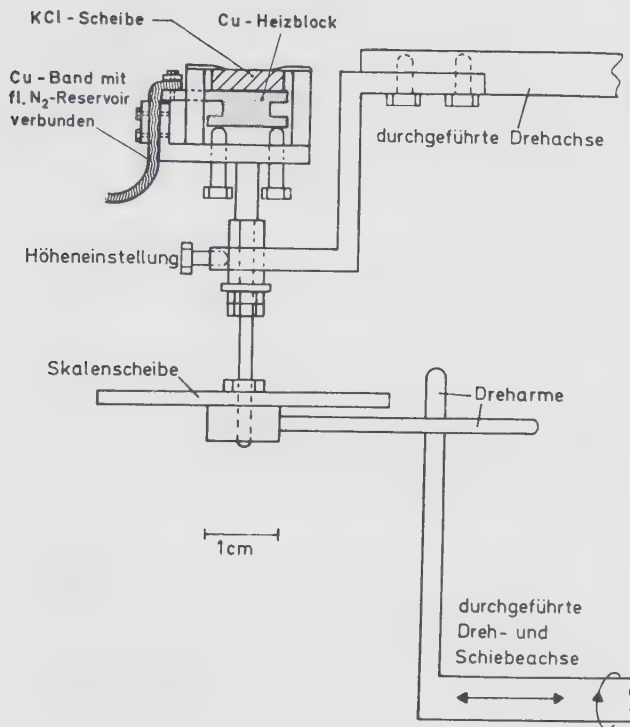


Fig. 4 Streuflächenhalter mit Einstellmechanismus für die Drehung der Streufläche in ihrer Ebene, Heizung und Kühleinrichtung.

2.3___Detektor

Als Detektor wurde bei allen Messungen ein ZnO-Einkristall verwendet (N 132 KL). Trifft atomarer Wasserstoff oder atomares Deuterium auf einen ZnO-Kristall, so nimmt dessen Oberflächenleitfähigkeit zu. Diese Änderung ist am Anfang des Wasserstoffbeschusses näherungsweise proportional zur auftreffenden Intensität:

$$\left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{t=0} \propto \frac{\text{Zahl der H-Atome}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$$

Nach jeder Messung wird durch Ausheizen des ZnO-Kristalls der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt. Nach einer genügend langen Abkühlzeit ist der Detektor erneut einsatzbereit.

Der ganze Vorgang wird elektronisch gesteuert.[48,49] Ein Meßzyklus besteht aus Messen, Ausheizen und Abkühlen. Er dauert 18 sec. Ein elektromagnetischer Shutter unterbricht an der Blende vor dem zweiten Pumpraum den Strahl während der Ausheiz- und Abkühlphase. Die Empfindlichkeit des ZnO-Kristalls ist temperaturabhängig. Mit Hilfe einer elektronischen Regelschaltung[50] wird deshalb die Detektortemperatur auf besser als $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Dies hat sich als ausreichend erwiesen.

Als Detektor wurde der ZnO-Kristall aus folgenden Gründen gewählt:

- geringe Ausmaße (1mm x 0,3 mm)
- hohe Empfindlichkeit (Nachweisgrenze bei $10^{11} \text{ Atomen} \cdot \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

c. bei gleichzeitiger Anwesenheit von atomarem und molekularem Wasserstoff bzw. Deuterium werden nur H- bzw. D-Atome nachgewiesen.

d. gute Winkelauflösung

Diese war verglichen mit früheren Experimenten durch eine andere Stellung des ZnO-Kristalls gegenüber dem einfallenden Strahl um einen Faktor drei besser und betrug etwa $0,5^\circ$.

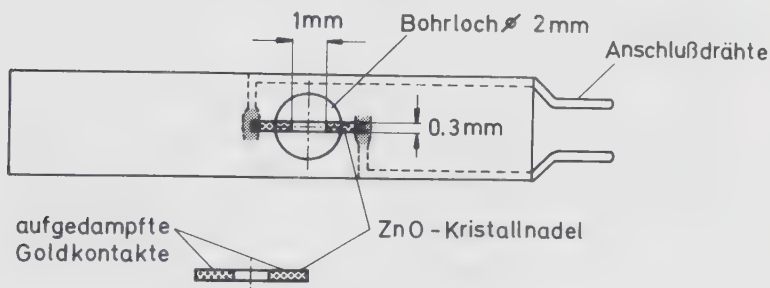


Fig. 5 ZnO-Kristallnadel; als Detektor eingebaut in einen Plexiglashalter.

3. Theoretische Grundlagen für die elastische Streu- ung von thermischen Atomstrahlen an einer Kristall- oberfläche

In den folgenden Kapiteln werden nun die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit beschrieben. Kurz vorher soll jedoch noch ein kleiner Einblick in die Theorie der elastischen Streuung von thermischen Atomstrahlen an dem periodischen Potential einer Festkörperoberfläche gegeben werden. Genauere Einzelheiten über dieses Problem finden sich in mehreren diesbezüglichen Arbeiten. [33-37]

Im folgenden soll, sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt wird, nur rein elastische Streuung betrachtet werden, d. h., Vorgänge, die unter Erhaltung der kinetischen Energie des Teilchens ablaufen. Im Gegensatz dazu stehen die sogenannten inelastischen Prozesse, bei denen das anfliegende Teilchen entweder kinetische Energie verliert oder aber auch Energie aufnimmt.

Das anfliegende Strahlatom wird beschrieben durch seinen Ortsvektor $\underline{r} = (x, y, z) = (\underline{R}, z)$, seinen Wellenvektor $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z) = (\underline{K}, k_z)$ und seine Masse m_g .

Das Koordinatensystem ist dabei so gewählt, daß die x - und die y - Achse in der Oberfläche liegen, die positive z - Achse zeigt in Richtung der Oberflächennormalen.

Üblicherweise zerlegt man die vorkommenden Vektoren in zwei Komponenten. Die Komponente parallel zur Oberfläche wird mit großen Buchstaben bezeichnet, diejenige senkrecht zur Oberfläche mit dem Index z .

Nähert sich das Atom der Oberfläche, so tritt eine Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche ein. Im Falle einer rein elastischen Streuung kann diese Wechselwirkung durch ein gemitteltes Potential beschrieben werden, das dann nur noch vom Abstand Atom - Oberfläche abhängt.

Gemittelt wird dabei über die thermischen Schwingungen der Oberflächenatome.

Ist die Kristalloberfläche periodisch, so kann das Wechselwirkungspotential in derselben Art und Weise periodisch sein und ist daher als Reihenentwicklung darstellbar.

$$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} V_{\underline{G}}(\underline{z}) \exp(i \cdot \underline{G} \cdot \underline{R}) \quad (3.1)$$

$\underline{G}$ ist dabei ein allgemeiner Vektor des zweidimensionalen reziproken Gittergitters der Oberfläche, definiert durch

$$\underline{G} = m \underline{G}_1 + n \underline{G}_2 \quad (3.2)$$

Die beiden fundamentalen reziproken Gittervektoren $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$ erhält man aus den fundamentalen Translationsvektoren der Oberfläche $\underline{L}_1$ und $\underline{L}_2$ durch

$$\underline{G}_1 = 2\pi \frac{\underline{L}_2 \times \underline{z}}{(\underline{L}_1 \times \underline{L}_2) \cdot \underline{z}} \quad (3.3)$$

$$\underline{G}_2 = 2\pi \frac{\underline{z} \times \underline{L}_1}{(\underline{L}_1 \times \underline{L}_2) \cdot \underline{z}}$$

Wird in (3.1) nur über $\underline{G} = 0$ summiert, so erhält man $V(\underline{r}) = V_0(\underline{z}) \quad (3.4)$

Dieses Potential hängt nur von $\underline{z}$ ab und ist äquivalent einem gemittelten Potential, gemittelt parallel zur Oberfläche.

Ist die Kristalloberfläche periodisch, so kann außer dem Potential auch noch die Wellenfunktion des einfallenden Teilchens nach dem Bloch - Theorem als Reihe entwickelt werden.

$$\Psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} \psi_{\underline{G}}(\underline{z}) \exp \left[i \cdot (\underline{K} + \underline{G}) \cdot \underline{R} \right] \quad (3.5)$$

Auch bei dieser Reihenentwicklung beginnt die Summation mit dem Vektor $\underline{G} = \underline{0}$.

Nun muß die Schrödingergleichung gelöst werden

$$\left(\nabla^2 + k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V(\underline{r}) \right) \psi(\underline{r}) = 0 \quad (3.6)$$

wobei für $V(\underline{r})$ und $\psi(\underline{r})$ jeweils (3.1) bzw. (3.5) einzusetzen ist.

Auf die Lösung dieser Gleichung soll hier nicht eingegangen werden. Näheres dazu findet sich z.B. in den Arbeiten von Cabrera et. al.[33] und Tsuchida[34].

Interessant sind die verschiedenen Lösungen von (3.6):

a. einfallende Welle und gespiegelt reflektierte Partialwelle;

Sei $\underline{k}_i$ der Wellenvektor der einfallenden und $\underline{k}_r$ der Wellenvektor der gespiegelt reflektierten Partialwelle, so gilt

$$|\underline{k}_i| = |\underline{k}_r|$$

$$\underline{K}_i = \underline{K}_r \quad (3.7)$$

$$k_{i_z} = -k_{r_z}$$

b. Gebeugte Partialwelle;

Sei $\underline{k}_i$ der Wellenvektor der einfallenden und $\underline{k}_G$ der Wellenvektor der gebeugten Partialwelle, so gilt

$$|\underline{k}_i| = |\underline{k}_G|$$

$$\underline{k}_G = \underline{k} + \underline{G} \quad (3.8)$$

$$k_{Gz} = \sqrt{k^2 - (\underline{k} + \underline{G})^2}$$

Kommt die Beugung durch den Gittervektor $\underline{G} = m \underline{G}_1 + n \underline{G}_2$ zustande, so wird sie als Beugung der Ordnung (m, n) bezeichnet.

4. Streuung von atomarem Wasserstoff und atomarem Deuterium an KCl - (001) Spaltflächen

4.1 Präparation der KCl - Oberfläche

Als Ausgangsmaterial für die verwendeten Streuflächen diente ein gekaufter KCl-Einkristallblock von $20 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ aus ultrareinem Material. (Firma Korth, Kiel) Von diesem Block wurde eine Scheibe von $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ abgespalten, mit der frisch gespaltenen (001) - Fläche so eingebaut, daß diese als Streufläche wirkte und dann möglichst schnell angepumpt.

Vor jeder Messung wurde die Streufläche über Nacht auf 300°C ausgeheizt. Die so behandelten Streuflächen lieferten gute reproduzierbare Beugungserscheinungen. Ohne Ausheizen erhält man nur einen diffusen cos-Untergrund und einen schwach ausgeprägten gespiegelt-reflektierten Strahl. Bei höheren Temperaturen beginnt KCl bereits zu sublimieren.

4.2 Oberflächenparameter

KCl besitzt eine kubisch - flächenzentrierte Gitterstruktur. (Kochsalzgitter) Es spaltet bevorzugt parallel zur (001) - Ebene, so daß sich im Idealfall als Spaltfläche ein quadratisches Gitter von K^+ - Ionen und Cl^- - Ionen ergibt.

Fig. 6 zeigt eine schematische Darstellung der KCl - Oberfläche.

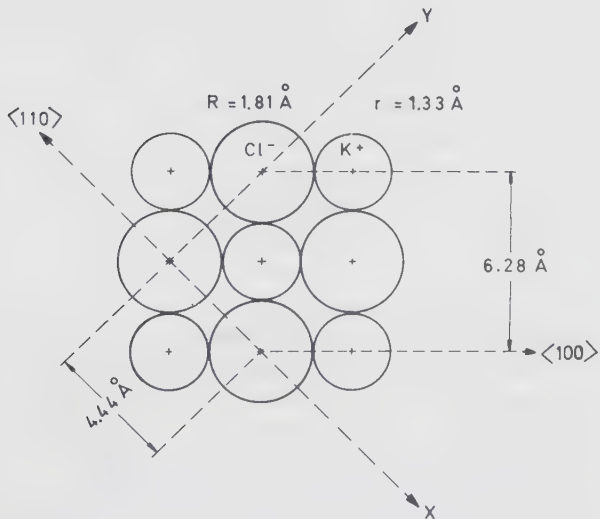


Fig. 6 Schematische Darstellung der KCl-(001) Oberfläche
Ionenradien nach Goldschmidt[51]

4.3 Streugeometrie

Die Streugeometrie ist in Figur 7 wiedergegeben.

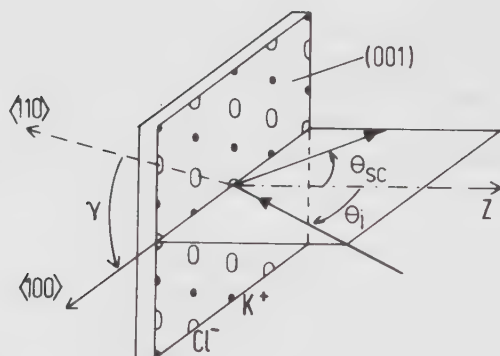


Fig. 7 Streugeometrie

Einfallswinkel θ_i und Streuwinkel θ_{sc} werden von der Streuflächennormalen z aus gemessen. Diese spannt zusammen mit dem einfallenden Strahl die Einfallsebene auf. Bei allen hier beschriebenen Messungen war diese mit der Meßebene identisch. Die Orientierung der Einfallsebene relativ zu den Kristallachsen wird durch den Azimutwinkel γ beschrieben. $\gamma = 0^\circ$ bedeutet, daß die $\langle 110 \rangle$ -Richtung in der Einfallsebene liegt.

4.4 Diskussion der Oberflächenbeschaffenheit

Bei der Streuung von thermischen Atomstrahlen an Kristalloberflächen ist die Kenntnis der Zusammensetzung der obersten Monolage von entscheidender Bedeutung für die Auswertung der Meßergebnisse. So herrschte z.B. lange Zeit Unklarheit darüber, ob die für die Systeme

H_1/LiF D_1/LiF $^3He/LiF$ und $^4He/LiF$

bestimmten Gasoberflächenpotentiale an einer reinen oder an einer mit einer Monolage Wasser bedeckten LiF - Oberfläche gemessen wurden. Diese Frage konnte erst vor kurzer Zeit endgültig mit Hilfe von SIMS - Untersuchungen an LiF - Spaltflächen geklärt werden.[52] Dabei stellte sich heraus, daß durch Spalten an Luft erzeugte LiF - (001)-Streuflächen bei Oberflächentemperaturen größer 200 K und einem Wasserdampfpartialdruck $p_{H_2O} \approx 1 \cdot 10^{-9}$ Torr im Ultrahochvakuum frei sind von Hydroxid- und Wasserschichten.

Gleichzeitig durchgeführte Untersuchungen über das Verhalten von NaCl - (001) - Oberflächen bei Wasserdampfeinwirkung unter Ultrahochvakuumbedingungen ergaben gegenüber LiF ein abweichendes Verhalten. Bei einem Wasserdampfpartialdruck $p_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-9}$ Torr adsorbiert Wasser an LiF-(001) für Temperaturen $T_{SF} < 200$ K, an NaCl (001) für Temperaturen $T_{SF} < 260$ K. Während jedoch auf LiF (001) Eiskristalle wachsen, vergleichbar einem Volmer - Weber - Mechanismus, bleibt bei NaCl die H_2O - Bedeckung im Monolagenbereich. Dies könnte im Zusammenhang stehen mit der unterschiedlichen Wasserlöslichkeit von LiF und NaCl; LiF ist schwer, NaCl dagegen leicht wasserlöslich.

Da KCl in Wasser noch leichter lösbar ist als NaCl, wurde bei KCl ein ähnliches Verhalten gegenüber Wasserdampf wie bei NaCl erwartet. Um über die dabei ablaufenden Vorgänge ein klares Bild zu bekommen, wurden SIMS - Untersuchungen über das Verhalten von KCl - (001) - Spaltflächen unter Wasserdampfeinwirkung im Ultrahochvakuum durchgeführt.

Das Verhalten von KCl-Spaltflächen gegenüber Wasserdampf ist deshalb von besonderem Interesse, da in diesem Experiment gerade die Streuung an adsorbierten H_2O -Schichten untersucht werden sollte.

Bei den SIMS - Untersuchungen stellte sich sehr bald heraus, daß das System KCl/ H_2O recht empfindlich auf Änderungen des Wasserdampfpartialdruckes bei konstanter Oberflächentemperatur reagiert. Um genaue Aussagen über das Verhalten dieses Systems zu gewinnen, erwies es sich als notwendig, umfangreichere SIMS-Messungen unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen. Auf nähere Einzelheiten soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Wichtig für die im folgenden diskutierten Meßergebnisse sind die nachstehend aufgeführten Aussagen, die aus diesen Messungen gewonnen wurden:[53]

1. An Luft gespaltene KCl - (001) - Spaltflächen sind nach zweistündigem Ausheizen auf 393 K bei einem Wasserdampfpartialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr und bei Oberflächentemperaturen größer als 230 K im wesentlichen frei von Verunreinigungen, insbesondere frei von adsorbierten Wasserschichten.
2. Bei Temperaturen unterhalb von 230 K adsorbiert Wasser aus dem Restgas auf der Oberfläche. Der Bedeckungsgrad hängt dabei ab von der Oberflächentemperatur und dem Wasserdampfpartialdruck im Restgas.
3. Bei den Versuchsbedingungen, die den meisten folgenden Experimenten an KCl zugrunde lagen (Streuflächentemperatur $T_{\text{SF}} = 150$ K, Wasserdampfpartialdruck im Restgas $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8 - 1 \cdot 10^{-8}$ Torr) muß davon ausgegangen werden, daß alle Meßergebnisse von einer KCl - Oberfläche erhalten worden sind, auf der Wassermoleküle adsorbiert waren. Die Wasserbedeckung bildet dabei eine Monolage oder weicht davon nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin ab.

4. Die Adsorptionsenergie von H_2O auf $\text{KCl}-(001)$ beträgt $E_{\text{ads}} = 430 \text{ meV} \pm 40 \text{ meV}$.

Vergleicht man diesen Wert mit den Adsorptionsenergien von H_2O auf anderen Alkalihalogeniden ($\text{H}_2\text{O} / \text{LiF}-(001) : E_{\text{ads}} = 200 \text{ meV} \pm 50 \text{ meV}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{NaF}-(001) : E_{\text{ads}} = 250 \text{ meV} \pm 60 \text{ meV}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}-(001) : E_{\text{ads}} = 450 \text{ meV} \pm 100 \text{ meV}$), so stellt man fest, daß Oberflächen mit gleichen Anionen vergleichbare Adsorptionsenergien für Wasser aufweisen.

Dies legt die Vermutung nahe, daß bei der Wasseradsorption an Alkalihalogenidoberflächen das jeweilige Anion einen entscheidenden Einfluß auf die Größe der Adsorptionsenergie hat. Um diese Frage jedoch genau klären zu können, bedarf es der Bestimmung weiterer Adsorptionsenergien für die Adsorption von H_2O an bisher noch nicht untersuchten Alkalihalogenidoberflächen.

5. Wird die Streuflächentemperatur im Bereich 270 K bis 390 K variiert, so kann bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-8}$ Torr mit SIMS keine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche festgestellt werden. Insbesondere zeigt sich keine Ausbildung von Hydroxidschichten.

In Fig. 8 und Fig. 9 sind SIMS - Spektren von KCl - Spaltflächen bei Oberflächentemperaturen $T_{\text{SF}} = 295 \text{ K}$ und $T_{\text{SF}} = 160 \text{ K}$ dargestellt. Man erkennt deutlich das Auftreten von "wassersignifikanten" Peaks bei $T_{\text{SF}} = 160 \text{ K}$, z. B. Peaks, die den Massenzahlen 19 und 57 zugeordnet werden können. Sie stammen von Massensignalen des Typs H_3O^+ und $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})$.

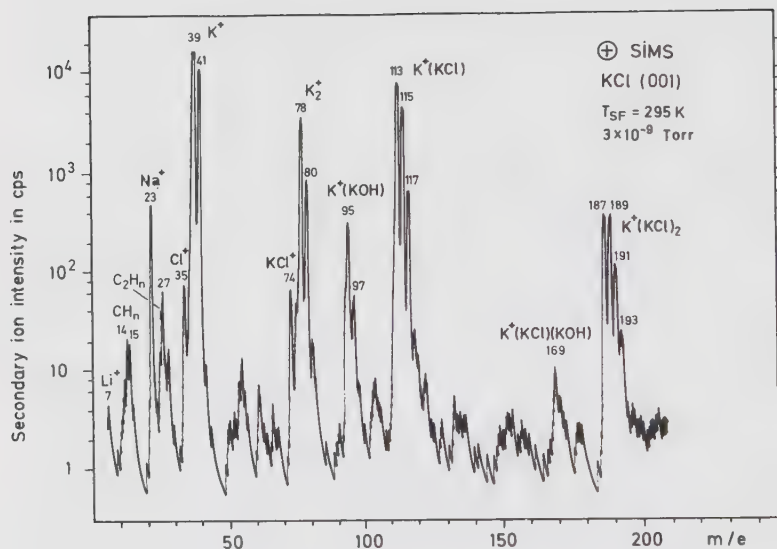


Fig. 8 Logarithmisches positives Sekundärionen-Spektrum einer KCl-(001)-Oberfläche bei einer Oberflächentemperatur $T_{SF} = 295 \text{ K}$

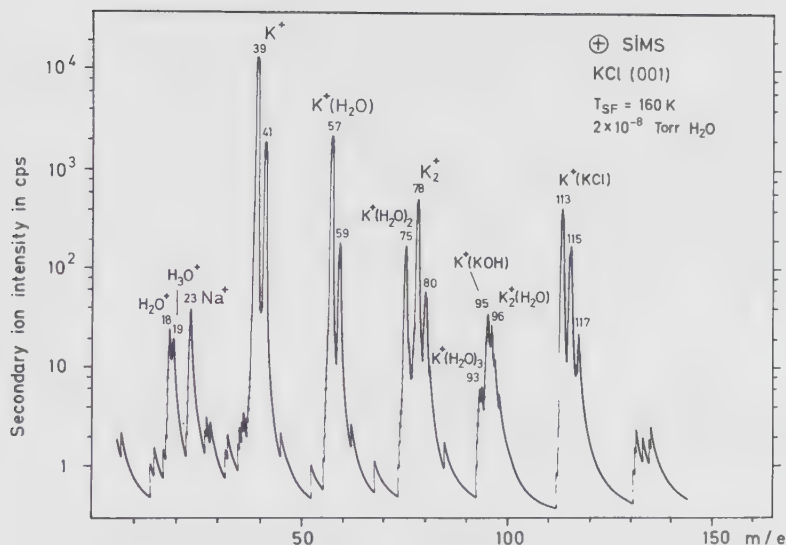


Fig. 9 Logarithmisches positives Sekundärionen-Spektrum einer KCl - Oberfläche bei einer Oberflächentemperatur $T_{SF} = 160 \text{ K}$ und einem Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$. Deutlich sind gegenüber Fig. 8 die für eine Bedeckung mit Wasser kennzeichnenden Peaks festzustellen, die den Massenzahlen 19 und 57 entsprechend Massensignalen vom Typ H_3O^+ und $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})$ zuzuordnen sind.

4.5 Beugung von H - Atomstrahlen an KCl-(001)

Die in Kapitel 3.4 gewonnenen Ergebnisse der SIMS - Untersuchungen an KCl-(001) bedeuten für die in der Atomstrahlapparatur unternommenen Experimente an KCl-(001), daß bei einer Streuflächentemperatur $T_{SF} = 150$ K und einem Wasserdampfpartialdruck in der Streukammer von üblicherweise $p_{H_2O} = 0,8 \cdot 10^{-8}$ Torr an einer wasserbedeckten KCl-(001)-Spaltfläche gestreut wird. Die Wasserbedeckung bildet dabei eine Monolage oder weicht nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin ab.

Eine Aussage darüber, ob die Wassermoleküle nun geordnet oder ungeordnet auf der KCl-(001) Oberfläche adsorbieren, konnte mit SIMS nicht gemacht werden.

Eine Möglichkeit, diese Frage zu klären, waren Beugungsexperimente an einer wasserbedeckten KCl-(001) Spaltfläche mit H-Atomstrahlen.

4.5.1 Experimentell beobachtete Beugungsverteilungen

Befindet sich die $\langle 110 \rangle$ - Richtung in der Meßebene, so beobachtet man bei der Streuung von atomarem Wasserstoff neben einem gespiegelt reflektierten Strahl gut aufgelöste Beugungsmaxima der Ordnung $(-1,0)$; $(-2,0)$, und $(-3,0)$. Als gespiegelt reflektierter Strahl wird dabei der in Spiegelrichtung, d. h. Streuwinkel gleich Einfallswinkel, gestreute Anteil der einfallenden Intensität bezeichnet. Die Form des gespiegelten Strahls ist identisch mit der des einfallenden Strahls. Im Wellenbild stellt der gespiegelt reflektierte Strahl die nullte Beugungsordnung dar.

Wird der Kristall um 45° gedreht, befindet sich also die $\langle 100 \rangle$ - Richtung in der Meßebene, so erhält man zusätzlich ein gut aufgelöstes, intensives Beugungsmaximum der Ordnung $(-1,-1)$. Nach einem Beugungsmaximum der Ordnung $(-2,-1)$ wurde gesucht. Es konnte jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden.

Nach anderen Beugungsordnungen wurde nicht gesucht. Form und Halbwertsbreite der Beugungsverteilungen sind durch die Transmissionskurve des verwendeten Geschwindigkeitsselektors bestimmt. Die Intensität der einzelnen Beugungsmaxima hängt bei konstanter Wellenlänge λ der einfallenden H_1 -Atome vom Einfallswinkel θ_i ab. Ferner ist ein Anwachsen des cos-förmig gestreuten Anteils der einfallenden Intensität bei steilerem Einfall, d. h. bei kleineren Einfallswinkeln, zu beobachten. (Fig. 10)

Die inelastischen Prozesse rechts und links des gespiegelt reflektierten Strahls können durch Streuprozesse mit Phononenerzeugung bzw. -vernichtung entstanden sein und sollen in einer späteren Arbeit näher untersucht werden.

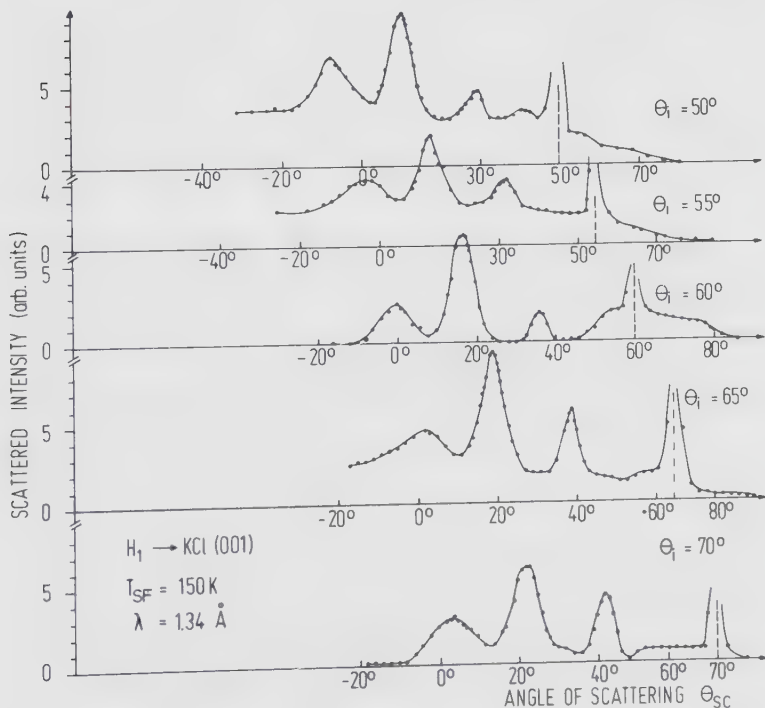


Fig. 10 Beugungsverteilungen für die Streuung von H_1 -Atomen mit Wellenlänge $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$ an KCl bei verschiedenen Einfallswinkeln θ_i ; $\langle 110 \rangle$ -Richtung in der Melebene; Oberflächentemperatur $T_{SF} = 150 K$.

Die in Fig. 10 dargestellten Beugungsverteilungen sind bei einer Streuflächentemperatur $T_{SF} = 150$ K beobachtet worden. Die KCl-Oberfläche ist unter den dabei gegebenen experimentellen Bedingungen mit Wasser bedeckt. (siehe Kapitel 4.4) Die Wasserbedeckung bildet dabei eine Monolage oder weicht davon nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin ab. Die Wassermoleküle müssen daher in geordneter Weise auf der Oberfläche adsorbiert sein, da sonst die beobachteten intensiven Beugungsmaxima nicht erklärt werden können. Aus der Lage der Beugungsordnungen erhält man als wirksame Oberflächengitterkonstante $d = 4,66 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$. Sie ist im Vergleich zum Volumenwert $d_{KCl} = 4,44 \text{ \AA}$ für KCl um etwa 5 % zu groß. Eine genaue Erklärung für diese Abweichung konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht gefunden werden. Möglicherweise adsorbiert H_2O auf KCl-(001) in Form von Domänen, d. h. die adsorbierten Wassermoleküle bilden auf der Oberfläche größere geordnete Bereiche aus, die eine vom Substrat leicht verschiedene Gitterkonstante haben, in diesem Fall eine um 5 % größere.

Die Abhängigkeit der Intensität der experimentell beobachteten Beugungsmaxima des Typs $(-n,0)$ vom Einfallswinkel θ_i bei einer Wellenlänge $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$ ist in Fig. 11 wiedergegeben. Als Maß für die gestreute Intensität wurde dabei die Fläche eines Beugungsmaximums genommen.

Die Intensität in allen Beugungsordnungen und die des gespiegelt reflektierten Strahls durchläuft bei $\theta_i = 55^\circ$ ein Minimum. Dieses Minimum wird verursacht durch einen Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand mit Bindungsenergie $-9,2 \text{ meV} \pm 0,4 \text{ meV}$. (siehe Kapitel 4.6)

Die meisten quantenmechanischen Streutheorien, die das Problem der Streuung thermischer Atomstrahlen an Festkörperoberflächen behandeln, sagen bei einem Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand Minima in allen Beugungsordnungen voraus.

Erstmals konnte nun für ein System H_1 -Oberfläche diese Aussage für die Beugungsordnungen bestätigt werden; abweichend von einigen Theorien erhält man jedoch auch im gespiegelt reflektierten Strahl ein Minimum.

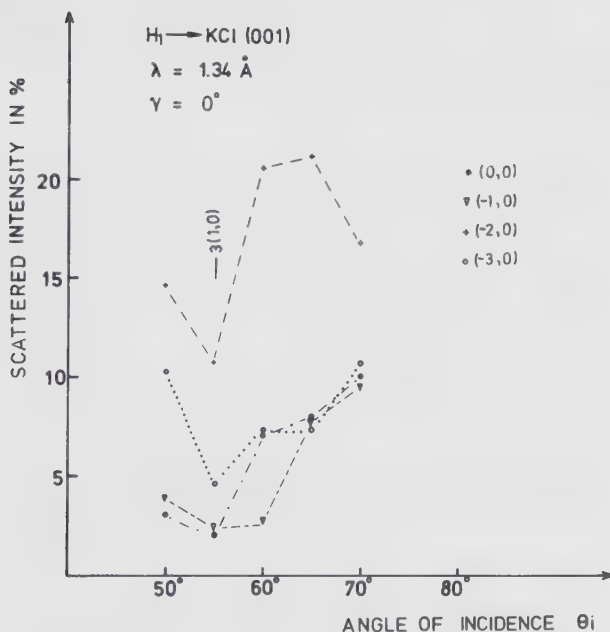


Fig. 11 Abhängigkeit der in die einzelnen Beugungsordnungen vom Typ $(0, -n)$ gestreuten Intensität vom Einfallswinkel θ_i für die Streuung von H_1 -Atomen mit Wellenlänge $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$ an KCl-(001) ; Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$; Oberflächentemperatur $T_{SF} = 150 \text{ K}$. Der eingezeichnete Strich markiert einen Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand mit Bindungsenergie $-9,2 \text{ meV}$. Bezeichnung wie in Fig. 16

4.5.2 Vergleich mit der Theorie

Streut man ^4He -Atomstrahlen an einer $\text{LiF}-(001)$ Spaltfläche bei senkrechtem Einfall und einer Streuflächen-temperatur $T_{\text{SF}} = 10 \text{ K}$, so erhält man eine Vielzahl von Beugungsmaxima bis zu relativ hohen Ordnungen. Die Intensitäten der einzelnen Beugungsmaxima zeigen dabei eine charakteristische Verteilung. Der Vergleich mit einer quantenmechanischen Regenbogentheorie ergibt eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment und ermöglicht eine Bestimmung der Oberflächenwelligkeit des Gas-Oberflächensystems $^4\text{He}/\text{LiF}$. [41]

Bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an einer was-serbedeckten $\text{KCl}-(001)$ Spaltfläche wird intensive Beugung bis zur dritten Ordnung beobachtet. Interessant war deshalb, ob hier ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie eine ähnlich gute Übereinstimmung erbringen würde wie im Fall $^4\text{He}/\text{LiF}-(001)$

Allerdings konnten aus Intensitätsgründen nur Beugungsverteilungen bei größeren Einfallswinkeln gemessen werden. Bei senkrechtem Einfall war die Intensität in den einzelnen Beugungsordnungen infolge der vielen energetisch möglichen Beugungskanäle zu gering, um eine ausreichende Genauigkeit der Messung zu gewährleisten.

Im folgenden sollen nun kurz die Grundzüge der zum Vergleich mit dem Experiment herangezogenen Theorie erläutert werden. Die streuende Oberfläche wird dargestellt durch das Potential

$$\begin{aligned} V(\underline{R}, z) &= \infty \quad \text{für} \quad z \leq \xi(\underline{R}) \\ \text{und} \quad V(\underline{R}, z) &= 0 \quad \text{für} \quad z > \xi(\underline{R}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\text{mit} \quad \xi(\underline{R}) = \frac{1}{2} \xi_0 \left(\cos \frac{2\pi X}{a} + \cos \frac{2\pi Y}{a} \right) \quad (4.2)$$

$\underline{R} = (X, Y)$ ist ein Vektor in der Oberflächenebene, z ist die Richtung der Oberflächennormalen. Der Parameter ξ_0 ist ein Maß für die Amplitude der Oberflächenwelligkeit.

(4.2) stellt einen Spezialfall der folgenden allgemeinen Reihenentwicklung für eine in x - und y -Richtung periodische Oberfläche dar.

$$\xi(\underline{R}) = \sum_{\underline{G}} \xi_{\underline{G}} \exp(i \cdot \underline{G} \cdot \underline{R}) \quad (4.3)$$

$\underline{G}$ ist dabei ein Vektor des reziproken Oberflächen - Fourierrgitters, $\underline{R}$ ein Vektor in der x, y - Ebene.

Aus (4.3) erhält man (4.2) unter folgenden Annahmen:

- Das Oberflächengitter ist quadratisch.
- Für Gittervektoren $\underline{G}$, verschieden von $\underline{G} = (\pm 1, 0)$ und $\underline{G} = (0, \pm 1)$ sind die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten $\xi_{\underline{G}}$ identisch Null.
- Die Entwicklungskoeffizienten $\xi_{\underline{G}}$ für die Gittervektoren $\underline{G} = (\pm 1, 0)$ und $\underline{G} = (0, \pm 1)$ sind alle gleich und zwar $\xi_{1,0} = \xi_{-1,0} = \xi_{0,1} = \xi_{0,-1} = \frac{1}{4} \xi_0$

Werden die Oberflächenionen als harte Kugeln betrachtet, so kann ξ_0 in erster Näherung als Differenz der Ionenradien angenommen werden. Betrachtet wird nur die elastische Streuung an einer ruhenden, durch (4.1) und (4.2) gegebenen Oberfläche.

Die Schrödingergleichung für dieses Problem lautet:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (4.4)$$

mit der Randbedingung

$$\psi[\underline{R}, \xi(\underline{R})] = 0 \quad (4.5)$$

Auf die Methoden zur Lösung von (4.4) mit der Randbedingung (4.5) soll hier nicht eingegangen werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [41] .

Im Rahmen der Eikonal - Näherung erhält man als Lösung für die Intensität P in den Beugungsmaxima der Ordnung (m,n) .

$$I_{m,n} = \frac{P_{0,0}}{2} \frac{J_m^2(k \xi_0 \sin \theta_{m,n})}{J_0^2(k \xi_0 \sin \theta_i)} \quad (4.6)$$

mit

$$c = \frac{1}{2} \xi_0 k (\cos \theta_i + \cos \theta_{m,n}) \quad (4.7)$$

wobei k = Betrag des einfallenden Wellenvektors

θ_i = Einfallswinkel

$\theta_{m,n}$ = Streuwinkel unter dem ein Beugungsmaximum der Ordnung (m,n) erscheint;

J_m = bezeichnet die Besselfunktion der Ordnung m ;

Für die Intensität des gespiegelt reflektierten Strahls, im Wellenbild die Beugung der Ordnung $(0,0)$, erhält man aus (4.6) mit (4.7)

$$I_{sp} = P_{0,0} = J_0^4(\xi_0 k \cos \theta_i) \quad (4.8)$$

da in diesem Fall der Proportionalitätsfaktor aus (4.6) den Wert 1 annimmt. Die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten Intensität vom Einfallswinkel θ_i wird also durch die vierte Potenz der Besselfunktion nullter Ordnung beschrieben.

Eine Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten Intensität vom Azimutwinkel γ wird in dieser Theorie nicht betrachtet. Bisher unberücksichtigt bleibt auch die Tatsache, daß ein anfliegendes Gasatom im attraktiven Teil des Gasoberflächenwechselwirkungspotentials eine Beschleunigung in Richtung zur Oberfläche hin erfährt.

Eine Verbesserung der Theorie verwendet daher anstelle eines Potentials der Form (4.1) folgenden Potentialansatz:

$$\begin{aligned}
 V(\underline{R}, z) &= \infty \quad \text{für } z \leq \xi(\underline{R}) \\
 V(\underline{R}, z) &= -D \quad \text{für } \xi(\underline{R}) < z \leq 0 \quad (4.9) \\
 V(\underline{R}, z) &= 0 \quad \text{für } z > 0
 \end{aligned}$$

Das Wechselwirkungspotential wird dabei durch einen Potentialtopf der Tiefe D angenähert.

Als Lösung erhält man in diesem Fall für die Intensität der einzelnen Beugungsordnungen im wesentlichen dasselbe Ergebnis wie (4.6), lediglich an Stelle von

$$c = \frac{1}{2} \xi_0 k (\cos \theta_i + \cos \theta_{m,n}) \quad (4.10)$$

$$\text{ist } c' = \frac{1}{2} \xi_0 k' (\cos \theta_i + \cos \theta_{m,n}) \text{ zu setzen}$$

$$\begin{aligned}
 \text{mit} \\
 k' &= \left(k^2 + \frac{2 m_e D}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

Fig. 12 zeigt nun einen Vergleich zwischen experimentell bestimmten und theoretisch mit $\xi_0 = 0,76 \text{ \AA}$ berechneten Intensitäten für den gespiegelt reflektierten Strahl sowie für die Beugungsordnungen $(-1,0)$, $(-2,0)$ und $(-3,0)$ bei verschiedenen Einfallswinkeln und einer Wellenlänge $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$ der einfallenden H_1 -Atome. Für diesen Wert von ξ_0 ergab sich die qualitativ beste Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Das Potential wurde entsprechend Gleichung (4.11) berücksichtigt mit einer Potentialtiefe von $D = 33.4 \text{ meV}$ (siehe Kapitel 4.7.5)

Wie in Fig. 11 wurde hier als Maß für die experimentell ermittelten Intensitäten die Flächen der Beugungsmaxima verwendet.

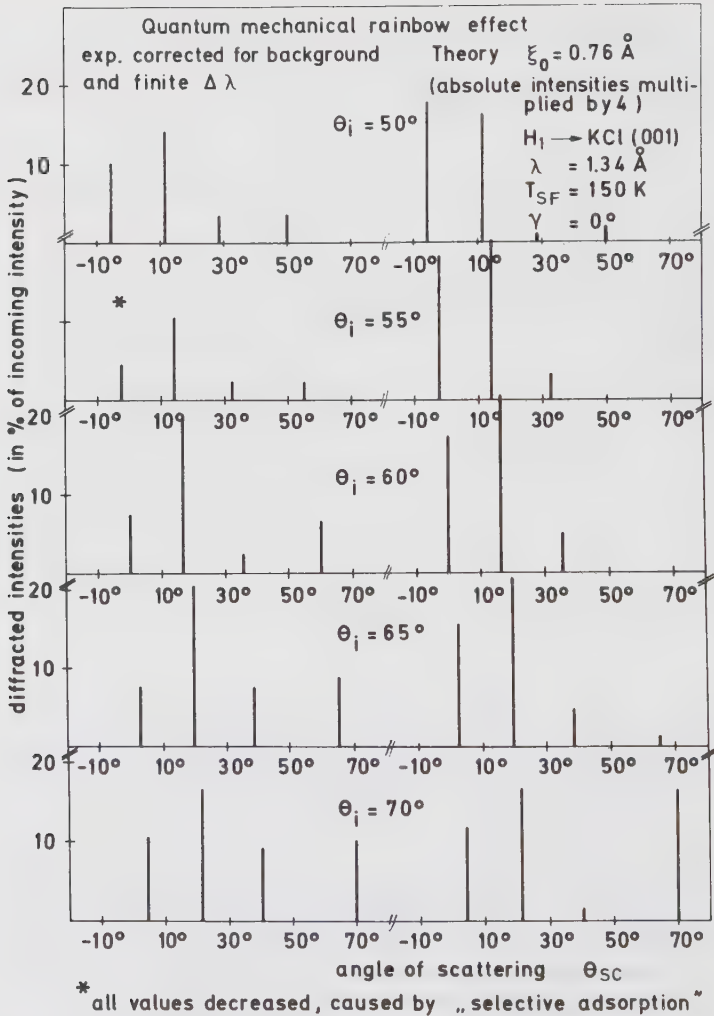


Fig. 12 Experimentell bestimmte und nach (4.6) berechnete Intensitäten von Beugungsmaxima der Ordnung $(0,0)$, $(-1,0)$, $(-2,0)$ und $(-3,0)$ für die Streuung von H - Atomen mit Wellenlänge $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$ an einer KCl-(001) Spaltfläche für verschiedene Einfallswinkel θ_i ; Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$; Gas - Oberflächenwechselwirkungspotential berücksichtigt (siehe Kapitel 4.7)

Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist befriedigend. Die relativen Verhältnisse der Intensitäten in den einzelnen Beugungsordnungen werden durch die Theorie recht gut wiedergegeben. Lediglich für den gespiegelt reflektierten Strahl ergeben sich für Einfallswinkel θ_i zwischen $\theta_i = 55^\circ$ und $\theta_i = 62^\circ$ starke Abweichungen der theoretisch berechneten Intensitäten von den experimentell gemessenen. Nach der Theorie sollte in diesem Winkelbereich die Intensität im gespiegelt reflektierten Strahl nahezu auf Null zurückgehen; dies wurde experimentell jedoch nicht beobachtet.

In Fig. 13 ist ein Vergleich zwischen gemessener und nach (4.8) berechneter Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Einfallswinkel θ_i dargestellt und zwar für H_1 - Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$. Das Wechselwirkungspotential für $H_1/KCl-(001)$ wurde bei der Rechnung berücksichtigt.

Um den Einfluß des Welligkeitsparameters ξ_o auf die berechnete Abhängigkeit des gespiegelt reflektierten Strahls vom Einfallswinkel θ_i zu veranschaulichen, sind zwei berechnete Kurven mit $\xi_o = 0,76 \text{ \AA}$ und $\xi_o = 0,40 \text{ \AA}$ eingezeichnet.

Wird bei den Intensitätsberechnungen der Einfluß des Potentials nicht berücksichtigt, so ändert dies nichts an der Güte der Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Man erhält lediglich größere Werte für ξ_o .

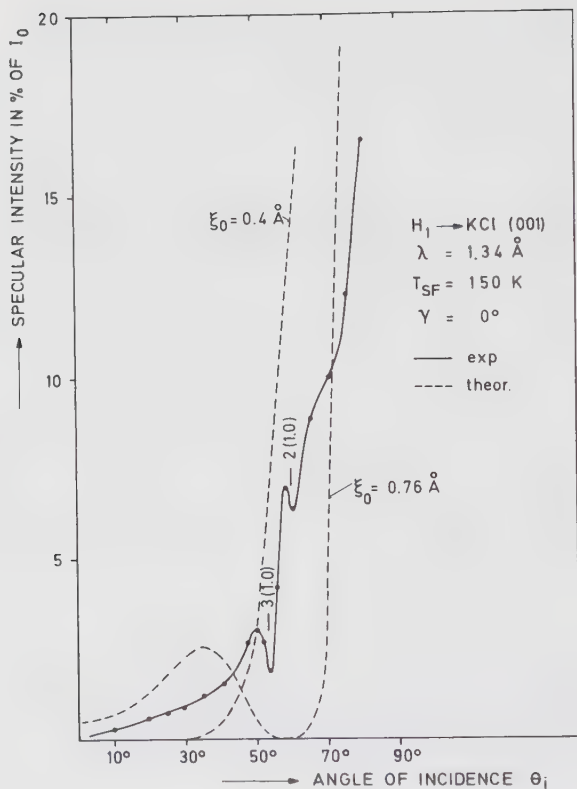


Fig. 13 Experimentell bestimmte und nach (4.8) berechnete Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten Intensität vom Einfallswinkel θ_i für die Streuung von H_1 -Atomen mit Wellenlänge $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$ an einer KCl-(001) Spaltfläche; Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$; Potential berücksichtigt.

Die im Vergleich zum System $^4\text{He}/\text{LiF}-(001)$ nicht ganz so gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment kann durch folgende Tatsachen zustande kommen:

- a. Selektive Adsorption wird in keiner Weise berücksichtigt;
- b. Die angesetzte wellige Oberfläche entsprechend Gleichung (4.2) ist wahrscheinlich für $\text{LiF}-(001)$ eine bessere Näherung als für $\text{KCl}-(001)$;

Dies gilt insbesondere, da bei den Beugungsmessungen an $\text{KCl}-(001)$ die KCl -Oberfläche mit Wasser bedeckt war. Die Wasserbedeckung bildet dabei eine Monolage oder weicht davon nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin ab.

Für eine bessere Beschreibung der wasserbedeckten $\text{KCl}-(001)$ Oberfläche könnte es damit notwendig sein, in der Reihenentwicklung (4.3) noch weitere Entwicklungskoeffizienten ξ_G zu berücksichtigen. Eine andere Form von $\xi(\underline{R})$ in Gleichung (4.2) würde dann auch andere berechnete Intensitäten ergeben.

4.6 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 - Intensität von der Oberflächentemperatur

Die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten Intensität I_g von der Oberflächentemperatur T_{SF} sollte bei festem Einfallswinkel θ_i durch einen Debye-Waller-Faktor (DWF) beschrieben werden. Ist I_0 die einfallende Intensität und gibt K den Bruchteil von I_0 an, der bei einem DWF von 1 in den gespiegelten Strahl ginge, so läßt sich die gespiegelte Intensität I_g darstellen als

$$I_g(\theta_i, T_{SF}) = I_0 \cdot K \cdot \exp (- 2 W) \quad (4.12)$$

$$\text{mit } 2 W = \langle (\Delta \underline{k} \cdot \underline{u})^2 \rangle \quad (4.13)$$

Hierbei ist

$$\Delta \underline{k} = \underline{k}' - \underline{k}_0 = 2 \cdot k_0 \cdot \cos \theta_i \cdot \underline{z} \quad (4.14)$$

die Differenz aus einfallendem Wellenvektor $\underline{k}_0$ und gestreutem Wellenvektor $\underline{k}'$ bei der spiegelnden Reflexion an der Oberfläche, $\underline{z}$ ist ein Einheitsvektor in Richtung der Oberflächennormalen.

$\langle u_z^2 \rangle$ stellt die mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome auf Grund ihrer thermischen Schwingungen dar. Bei hohen Temperaturen $T_{SF} > T_D$ kann folgende Näherung verwendet werden

$$\langle u_z^2 \rangle = \frac{3 \hbar^2 T_{SF}}{M k_B T_D^2} \quad (4.15)$$

M ist dabei die Masse des Oberflächenatoms, k_B die Boltzmannkonstante, T_D die Debye - Temperatur.

Ferner muß im Impulsübertrag $\hbar \cdot \underline{k}$ der Wellenvektor verwendet werden, der sich nach der Beschleunigung der einfallenden Atome im attraktiven Oberflächenpotential der Tiefe D ergibt. [54]

Ein Grund hierfür ist der relativ langreichweitige, attraktive Anteil des Gas-Oberflächenpotentials, der durch die Wechselwirkung des anfliegenden Teilchens mit mehreren Oberflächenatomen zustande kommt, so daß über die Schwingungszustände einzelner Oberflächenatome gemittelt wird. Erst im steilen, abstoßenden Teil des Potentials wechselwirkt das anfliegende Teilchen mit bestimmten Oberflächenatomen und bemerkt deren Schwingungszustände. Damit erhält man

$$(\Delta k_z)^2 = \frac{8 m_g E_i}{\hbar^2} \left(\cos^2 \theta_i + \frac{D}{E_i} \right) \quad (4.16)$$

Der Einfluß des Potentials mit der Tiefe D wird dabei durch den Anteil $\frac{D}{E_i}$ in (4.16) wiedergegeben. E_i ist die Energie der einfallenden Atome mit Masse m_g .

Durch Einsetzen von (4.16) und (4.15) in (4.12) erhält man

$$I_g = I_o K \exp \left[- \frac{24 m_g E_i T_{SF}}{M k_B T_D^2} \left(\cos^2 \theta_i + \frac{D}{E_i} \right) \right] \quad (4.17)$$

Daraus ergibt sich sofort

$$-\ln \frac{I_g}{I_o} = -\ln K + \frac{24 m_g E_i T_{SF}}{M k_B T_D^2} \left(\cos^2 \theta_i + \frac{D}{E_i} \right) \quad (4.18)$$

Trägt man nun bei festem Einfallswinkel θ_i und konstanter Einfallssenergie E_i die gemessene Intensität I_g in Spiegelrichtung auf in der Form

$$-\ln I_g / I_o = f(T_{SF}) \quad (4.19)$$

so sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Oberflächendebye - Temperatur bestimmen läßt.

Fig. 14 zeigt das Ergebnis dieser Auftragung für $H_1 \rightarrow KCl$ für den Einfallswinkel $\Theta_i = 80^\circ$ und drei verschiedene Wellenlängen des einfallenden Atomstrahls. Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$;

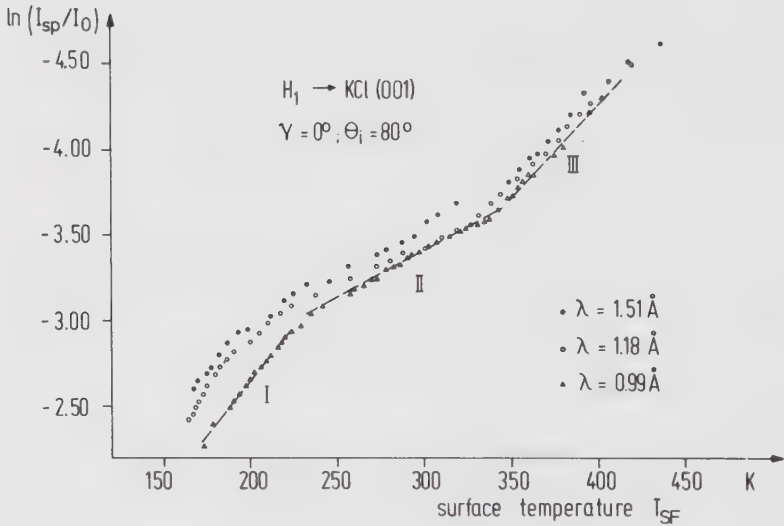


Fig. 14 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität von der Oberflächentemperatur für $H_1 \rightarrow KCl-(001)$ bei $\Theta_i = 80^\circ$ für H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 0,99 \text{ \AA}$, $\lambda = 1,18 \text{ \AA}$ und $\lambda = 1,51 \text{ \AA}$

An Stelle der erwarteten Geraden erhält man eine Kurve, die in drei Abschnitte I, II, III unterteilt werden kann, wobei die Meßpunkte in jedem dieser Abschnitte jeweils gut auf einer Geraden liegen. Die Meßpunkte für die verschiedenen Wellenlängen liegen nicht alle auf einer Kurve, da der Faktor K in (4.12) von der Einfallsenergie abhängen kann.

Dies wurde z. B. beim System $H_1 \rightarrow NaF$ nachgewiesen. 47
Dadurch wird eine gegenseitige Verschiebung der Kurven mit verschiedenen Wellenlängen entlang der Ordinate bewirkt.

Bei der Interpretation der in Fig. 14 dargestellten Ergebnisse muß folgende Tatsache berücksichtigt werden:

Bei diesem Experiment wurde die Streufläche wie üblich über Nacht auf $300^\circ C$ gehalten. Bei Meßbeginn wird die Streuflächenheizung ausgeschaltet. Da die Streukammer zu diesem Zeitpunkt bereits eine Temperatur von 100 K besitzt, kühlt die Streufläche relativ schnell ab. Hat sie eine Temperatur von ungefähr 300 K erreicht, so wird die Streuflächenkühlung in Betrieb genommen.

Daraus geht hervor, daß die in Fig. 14 eingezeichnete Temperaturskala indirekt eine Zeitachse darstellt, d. h., es kann nicht notwendigerweise davon ausgegangen werden, daß das System Oberfläche - Restgas beim Abkühlen eine Folge von temperaturbestimmten Gleichgewichtszuständen durchläuft, da sich die Oberflächentemperatur u. U. in einer Zeitspanne ändert, die kürzer ist als diejenige, die notwendig wäre, damit sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Oberfläche und Restgas einstellen kann.

Andererseits zeigt Fig. 14, daß an der Oberfläche temperaturabhängige Veränderungen stattgefunden haben. Gemäß Gleichung (4.18) kommen dafür folgende Arten von Veränderungen in Frage:

a. Änderung der Oberflächenmasse M

Dies kann erfolgen durch Adsorption von Restgasmolekülen an der Oberfläche.

b. Änderung der wirksamen Oberflächen-Debyetemperatur

Entsprechend Gleichung (4.15) ist dies gleichbedeutend mit einer Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung der Oberflächenatome.

Eine Möglichkeit hierfür wäre z. B. durch ein teilweises Einfrieren des Oberflächenphononenspektrums gegeben.

c. Änderungen im wirksamen Gas-Oberflächenpotential

Diese Art von Änderung kann zusätzlich bei Veränderungen vom Typ a auftreten und beeinflusst den Anteil $\frac{D}{E_i}$ in (4.18).

Aus den in Kapitel 4.4 angeführten Ergebnissen der SIMS - Untersuchungen an KCl - Oberflächen ist ersichtlich, daß im Laufe der Temperaturerniedrigung der KCl - Oberfläche zumindest eine Veränderung vom Typ a infolge von H₂O-Adsorption aus dem Restgas an der Oberfläche stattgefunden hat. Die Temperatur, bei der H₂O-Adsorption aus dem Restgas einsetzt, beträgt 230 K . Diese Temperatur liegt in dem Temperaturintervall, in dem in Fig. 14 der Übergang von Bereich I nach Bereich II stattfindet. Die Änderung um einen Faktor zwei in der jeweiligen Geradensteigung kann durch das Verhältnis der Massen der entsprechenden Oberflächenatome erklärt werden, denn

$$\frac{M_{Cl}}{M_{H_2O}} = \frac{35}{18} \sim 2$$

Nimmt man an, daß für Oberflächentemperaturen nahe 150 K die gemessene Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten Intensität nach Gleichung (4.18) beschrieben werden kann, so erhält man daraus bei einer Oberflächenmasse von $M = 18$ (Wasser) eine Oberflächen-Debyetemperatur von $T_D = 205 \text{ K} \pm 15 \text{ K}$.

Für den Übergang von Bereich II zu Bereich III in Fig. 14 kann an dieser Stelle noch keine ausreichende Erklärung gegeben werden.

4.7 Selektive Adsorption

Aus den in Kapitel 4.4 beschriebenen SIMS-Untersuchungen war bekannt, daß die KCl-(001) Spaltfläche bei einer Streuflächentemperatur $T_{SF} = 150$ K und einem Wasserdampfpartialdruck von üblicherweise $p_{H_2O} = 0,8 \cdot 10^{-8}$ Torr in der Streukammer mit Wasser bedeckt ist. Die Wasserbedeckung bildet dabei eine Monolage oder weicht nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin ab.

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.5 war nun auch sichergestellt, daß die Wassermoleküle in geordneter Weise auf KCl-(001) adsorbiert sind, wenngleich mit einer leicht verschiedenen Gitterkonstanten bezüglich der von KCl. Damit war erstmals die Möglichkeit gegeben, mittels selektiver Adsorption die Bindungszustände von H- und D-Atomen an einem Adsorbat-Substrat-System und eventuelle Änderungen dieser Zustände bei Desorption des Adsorbates zu untersuchen.

Daher wurden Messungen zur selektiven Adsorption für H_1 und D_1 an KCl-(001) unternommen. Die Ergebnisse werden im folgenden aufgezeigt.

Die Grundzüge der selektiven Adsorption wurden bereits in Kapitel 3 erläutert. Trotzdem soll hier noch einmal kurz darauf eingegangen werden, insbesondere um den Einfluß einzelner experimenteller Parameter wie Einfallswinkel, Wellenlänge der einfallenden Atome und Azimutwinkel γ deutlicher sichtbar zu machen.

Legt man das in Fig. 6 eingeführte Koordinatensystem zugrunde, so zeigen die Vektoren $\underline{L}_1$ und $\underline{L}_2$ in die x - bzw. y - Richtung, ebenso die Vektoren $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$.

Im folgenden sei $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z) = (\underline{K}, k_z)$ der einfallende Wellenvektor und $\underline{K} = (k_x, k_y)$ seine Komponente parallel zur Oberfläche.

Im allgemeinen Fall wird $\underline{K}$ eine beliebige Lage bezüglich $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$ einnehmen. Sei γ der Winkel zwischen $\underline{G}_1$ und $\underline{K}$, so ergibt sich folgendes Bild für die in der Oberfläche liegende Komponente $\underline{K}$ von $\underline{k}$ und die reziproken Gittervektoren $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$. (Fig. 15)

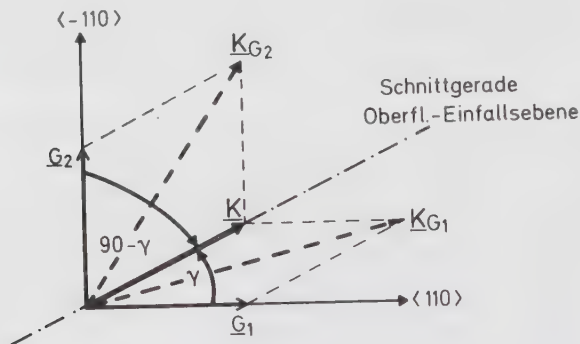


Fig. 15 Änderung der Oberflächenkomponente $\underline{K}$ des einfallenden Wellenvektors bei Beugung mittels reziproker Gittervektoren $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$

Im folgenden wird ein reziproker Gittervektor $\underline{G} = m \underline{G}_1 + n \underline{G}_2$ kurz als $\underline{G}_{m,n}$ bezeichnet. Nach der Beugung mit $\underline{G}_{m,n}$ erhält man für die Oberflächenkomponente des Wellenvektors

$$\underline{K}_{G_{m,n}} = \underline{K} + \underline{G}_{m,n} \quad (4.20)$$

und für die Komponente senkrecht zur Oberfläche

$$k_{G_{m,n}\perp} = \sqrt{\underline{k}^2 - (\underline{K} + \underline{G}_{m,n})^2} \quad (4.21)$$

Damit ist die Energie senkrecht zur Oberfläche nach der Beugung mit $\underline{G}_{m,n}$ gegeben durch

$$E_{G_{m,n}\perp} = \left(\underline{k}^2 - (\underline{K} + \underline{G}_{m,n})^2 \right) \frac{\hbar^2}{2 m_g} \quad (4.22)$$

m_g ist hierbei die Masse des anfliegenden Gasatoms.

Ist das von $\underline{L}_1$ und $\underline{L}_2$ aufgespannte Gitter quadratisch, wie dies z. B. für KCl der Fall ist, so sind $\underline{L}_1$ und $\underline{L}_2$ gleich lang und damit auch $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$.

$$\text{Sei} \quad d = |\underline{L}_1| = |\underline{L}_2|$$

so folgt daraus

(4.23)

$$g = |\underline{G}_1| = |\underline{G}_2| = \frac{2 \pi}{d}$$

Für diesen Fall läßt sich (4.22) umschreiben zu

$$\begin{aligned} E_{G_{m,n}\perp} &= \frac{\hbar^2}{2 m_g} \left[k^2 - (k^2 \sin^2 \theta_i \cos^2 \gamma + m^2 g^2 + \right. \\ &+ 2 k m g \sin \theta_i \cos \gamma + k^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \gamma + n^2 g^2 + \\ &\left. + 2 k n g \sin \theta_i \sin \gamma) \right] = \\ &= \frac{\hbar^2}{2 m_g} \left[\cos^2 \theta_i - \left(\frac{\lambda}{d} \right)^2 (m^2 + n^2) - \right. \\ &\left. - 2 \left(\frac{\lambda}{d} \right) \sin \theta_i (m \cos \gamma + n \sin \gamma) \right] \quad (4.24) \end{aligned}$$

Nun kann es unter bestimmten experimentellen Bedingungen vorkommen, daß $E_{G_{m,n}\perp}$ negativ wird, Beugung ist dann aus energetischen Gründen verboten. Wie stark $E_{G_{m,n}\perp}$ negativ wird, hängt ab von den experimentellen Parametern, Einfallswinkel θ_i , Azimutwinkel γ , Wellenlänge λ und Masse m_g der anfliegenden Atome und nicht zuletzt vom beteiligten Gittervektor $\underline{G}_{m,n}$.

Wird nun für einen bestimmten Parametersatz erreicht, daß für $E_{G_{m,n}} \perp$ gerade gilt:

$$E_{G_{m,n}} \perp = E_j < 0 \quad (4.25)$$

d. h. $E_{G_{m,n}} \perp$ entspricht der Energie eines Oberflächenzustandes, so wird ein Übergang mittels Beugung in diesen Zustand möglich. Die Bedingung (4.25) wird oft als Resonanzbedingung für den Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand bezeichnet.

Anfliegende Atome, die in einen gebundenen Zustand übergehen, besitzen eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Oberfläche. Damit steigt jedoch auch die Wahrscheinlichkeit für inelastische Prozesse. Im Experiment erhält man daher für Einfallsbedingungen, bei denen ein Übergang in einen gebundenen Zustand energetisch möglich ist, Minima in den elastisch gestreuten Anteilen der einfallenden Intensität, d. h., in den gebeugten Strahlen und im gespiegelt reflektierten Strahl. Der Vorgang, der zur Ausbildung solcher Minima führt, wird oft als selektive Adsorption bezeichnet.

Rein theoretisch ist auch der umgekehrte Vorgang, selektive Desorption möglich, d. h. ein Übergang aus einem gebundenen Zustand mittels Beugung in einen freien Zustand. Der experimentelle Nachweis solcher Prozesse konnte bis jetzt nicht eindeutig geführt werden. Möglicherweise ist bei der Streuung von ^4He an NaF-(001) selektive Desorption beobachtet worden. [20]

Im Experiment wird man nun versuchen, durch Variation von Einfallswinkel, Azimutwinkel usw. die Gleichung (4.25) zu erfüllen.

Mißt man z.B. bei festem Einfallswinkel θ_i und fester Wellenlänge λ die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Azimutwinkel γ , so besteht bei einem Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand folgender Zusammenhang zwischen Bindungsenergie E_j , Einfallswinkel θ_i , Wellenlänge λ und Azimutwinkel $\gamma_{\min}$, unter dem dieser Übergang auftritt:

$$E_j = \frac{h^2}{2 m_g \lambda^2} \left[\cos^2 \theta_i - \left(\frac{\lambda}{d} \right)^2 (m^2 + n^2) - 2 \left(\frac{\lambda}{d} \right) \sin \theta_i (m \cos \gamma_{\min} + n \sin \gamma_{\min}) \right] \quad (4.26)$$

Aus den Symmetrieeigenschaften der $\cos$ - und $\sin$ -Funktion lassen sich sofort die Symmetrieeigenschaften für das Auftreten der zu erwartenden Minima ableiten. Dazu betrachten wir die Funktion $f(\gamma_{\min})$ mit

$$f(\gamma_{\min}) = m \cos \gamma_{\min} + n \sin \gamma_{\min} \quad (4.27)$$

a. Symmetrie bezüglich $\gamma = 0^\circ$

Wird $\gamma_{\min}$ durch $-\gamma_{\min}$ ersetzt, so erhält man

$$\begin{aligned} f(-\gamma_{\min}) &= m \cos(-\gamma_{\min}) + n \sin(-\gamma_{\min}) = \\ &= m \cos \gamma_{\min} - n \sin \gamma_{\min} = \\ &= m \cos \gamma_{\min} + (-n) \sin \gamma_{\min} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Die Minima, die durch einen Übergang in einen Zustand mit Bindungsenergie E_j mittels der Gittervektoren $\underline{G}_{m,n}$ entstehen, liegen also symmetrisch zu $\gamma = 0^\circ$.

b. Symmetrie bezüglich $\gamma = 45^\circ$

Die Winkel $\gamma_{\min}$ und $\gamma' = 90^\circ - \gamma_{\min}$ liegen symmetrisch zu $\gamma = 45^\circ$.

Für γ' erhält man

$$\begin{aligned} f(\gamma') &= m \cos \gamma' + n \sin \gamma' = \\ &= m \cos (90^\circ - \gamma_{\min}) + n \sin (90^\circ - \gamma_{\min}) = \\ &= m \sin \gamma_{\min} + n \cos \gamma_{\min} = \\ &= n \cos \gamma_{\min} + m \sin \gamma_{\min} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Minima, die durch einen Übergang in einen Zustand mit Bindungsenergie E_j mittels der Gittervektoren $\underline{G}_{m,n}$ und $\underline{G}_{n,m}$ entstehen, liegen also symmetrisch zu $\gamma = 45^\circ$.

- c. Durch Drehung um 90° wird das Beugungsgitter bei einer kubisch-flächenzentrierten Struktur in sich selbst übergeführt. Daher müssen die auftretenden Minima auch symmetrisch zu allen γ -Werten sein, die man erhält, wenn man zu $\gamma = 0^\circ$ bzw. $\gamma = 45^\circ$ ganzzahlige Vielfache von 90° addiert. Insbesondere ergibt sich hieraus die Symmetrie bezüglich $\gamma = -45^\circ$.

Im folgenden werden Messungen, bei denen die Abhängigkeit des gespiegelt reflektierten Strahls vom Azimutwinkel γ gemessen wird, als γ -Messungen bezeichnet. Bei jeder γ -Messung wird der Einfallswinkel θ_i und die Wellenlänge λ der einfallenden Atome konstant gehalten und die Resonanzbedingung (4.25) durch Variation des Azimutwinkels γ zu erfüllen versucht.

4.7.1 Experimentelle Ergebnisse zur selektiven Adsorption für die Streuung von H_1 an $KCl(001)$

Für die Gas-Oberflächensysteme H_1/KCl und D_1/KCl lagen bis jetzt keinerlei experimentelle Daten vor. Aus diesem Grunde wurden zuerst Experimente mit einem H_1 -Atomstrahl Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung, im folgenden kurz als Maxwellstrahl bezeichnet, durchgeführt. Dies hat den Vorteil größtmöglicher Intensität im gespiegelt reflektierten Strahl sowie relativ einfacher Meßkurven, da infolge der schlechten Energieauflösung die meisten, durch selektive Adsorption entstehenden Minima, nicht aufgelöst werden.

Man erhält somit einen ersten Überblick über die Struktur der Abhängigkeit des gespiegelt reflektierten Strahls vom Azimutwinkel γ .

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 16 dargestellt für die Einfallswinkel $\theta_i = 80^\circ$ und $\theta_i = 70^\circ$ bei einer Oberflächentemperatur von 150 K.

Bei einem Einfallswinkel von $\theta_i = 80^\circ$ erhält man bereits für einen Atomstrahl mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung im Gegensatz zu früher untersuchten Wasserstoff-Alkalihalogenid-Systemen eine Reihe von gut aufgelösten Minima. Die Symmetrie bezüglich $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = -45^\circ$ ist deutlich zu erkennen.

Bei einem Einfallswinkel von $\theta_i = 70^\circ$ erhält man nur noch ein deutlich ausgeprägtes Paar von Minima symmetrisch zu $\gamma = 0^\circ$. Die übrigen bei $\theta_i = 80^\circ$ sichtbaren Minima sind infolge der schlechten Energieauflösung stark verbreitert und nicht mehr aufgelöst.

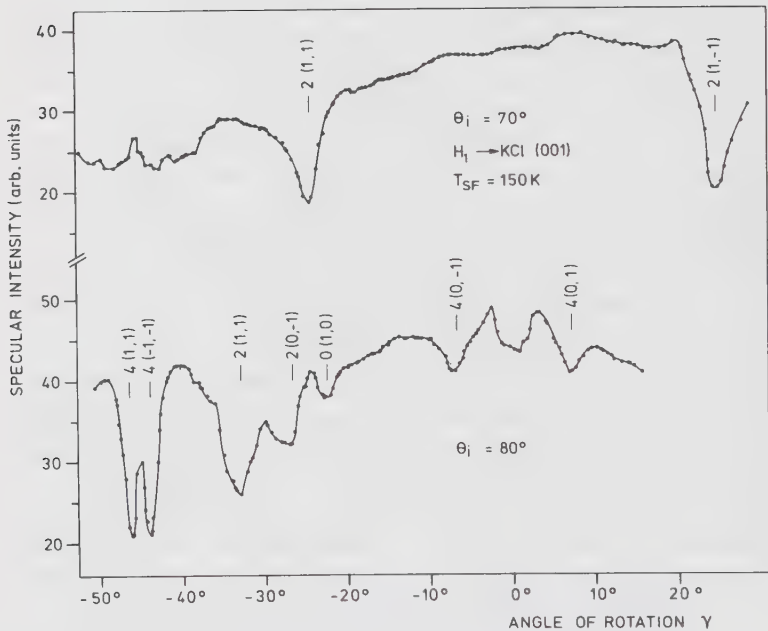


Fig. 16 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ bei Einfallswinkeln $\theta_i = 80^\circ$ und $\theta_i = 70^\circ$. Der einfallende H_1 -Atomstrahl hat maxwellische Geschwindigkeitsverteilung. Die eingezeichneten Striche geben die berechnete Lage von Minima an, die durch Übergänge in Oberflächenzustände mit Quantenzahl j mittels eines Gittervektors der Ordnung (m,n) entstehen. Dies wird abgekürzt mit $j(m,n)$ bezeichnet. Für die Rechnung wurden dabei Oberflächenzustände verwendet, die man aus einem Morsepotential erhält, dessen Parameter Potentialtiefe und -reichweite mit Hilfe der experimentell bestimmten Energieniveaus erhalten worden sind. (siehe Kapitel 4.8)

Verwendet man einen geschwindigkeitsselektierten H_1 -Atomstrahl, so erhält man die in Fig. 17 bis Fig. 20 dargestellte Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ für verschiedene Einfallswinkel θ_i und verschiedene Wellenlängen λ des einfallenden Strahls.

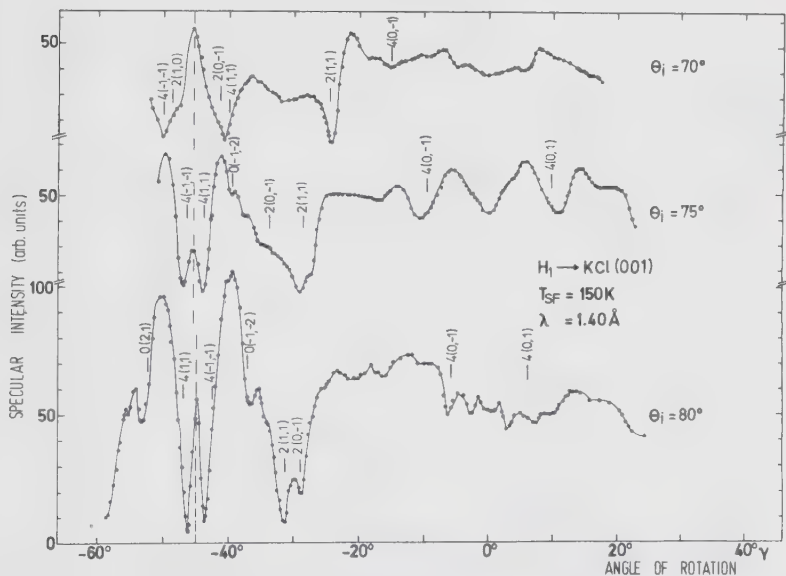


Fig. 17 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ für H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1.40 \text{ \AA}$ bei Einfallswinkeln $\theta_i = 80^\circ$, $\theta_i = 75^\circ$ und $\theta_i = 70^\circ$; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16

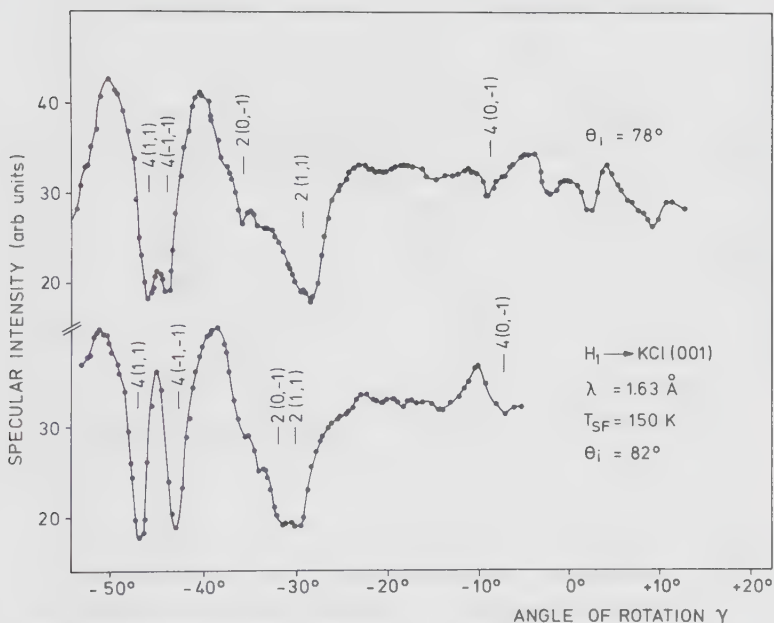


Fig. 19 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ für H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1,63 \text{ \AA}$ bei Einfallswinkeln $\theta_i = 82^\circ$ und $\theta_i = 78^\circ$; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16

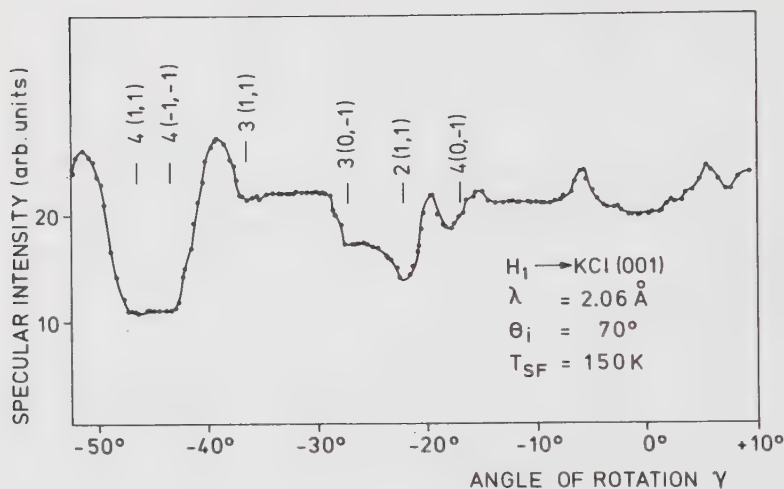


Fig. 20 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 - Intensität vom Azimutwinkel γ für H_1 - Atome mit Wellenlänge $\lambda = 2,06 \text{ \AA}$; Einfallswinkel $\theta_i = 70^\circ$; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16

Bei den Messungen mit einem geschwindigkeitsselektierten H_1 -Atomstrahl wird im wesentlichen die schon aus den Experimenten mit dem H_1 -Maxwellstrahl bekannte Struktur der γ -Abhängigkeit des gespiegelt reflektierten Strahls wiedergegeben.

Charakteristisch für alle Meßkurven sind zwei in geringem Abstand symmetrisch zu $\gamma = -45^\circ$ liegende Minima von großer Schärfe und Tiefe. Ihre Lage hängt nur sehr wenig von der Wellenlänge der einfallenden Atome ab, sie werden daher auch bei Verwendung des Maxwellstrahls gut aufgelöst.

Diese Minima kommen zustande durch einen Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand mit der Bindungsenergie $- 5,6 \text{ meV} \pm 0,5 \text{ meV}$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit in diesen Oberflächenbindungszustand ist außerordentlich hoch. Sie beträgt z. B. bei $\theta_i = 80^\circ$ und $\lambda = 1.40 \text{ \AA}$ (siehe Fig. 17) bis zu 95 % .

Als Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit dient dabei in erster Näherung die Fläche der Minima, bezogen auf die bei der entsprechenden γ - Messung maximale gespiegelt reflektierte Intensität. Dabei wird angenommen, daß die Kopplung an inelastische Prozesse bei allen energetisch möglichen Übergängen nahezu gleich ist.

Einige sehr breite Minima entstehen durch Überlagerung mehrerer verschiedener, dicht beisammen liegender Minima unterschiedlicher Tiefe und Breite.

Mit abnehmendem Einfallswinkel werden die meisten Minima flacher und breiter. In der Nähe von $\gamma = 0^\circ$ liegende Minima konnten i. a. trotz der relativ guten Geschwindigkeitsauflösung von $R = 12 \%$ nicht aufgelöst werden. Dies deutet hin auf mehrere Oberflächenzustände mit niedriger Bindungsenergie und geringer gegenseitiger Energiedifferenz.

Berechnet man für H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1.40 \text{ \AA}$ und Einfallswinkel $\theta_i = 80^\circ$ die Lage aller Minima, die entstehen durch energetisch erlaubte Übergänge mittels Gittervektoren $\underline{G}_{m,n}$ mit $|m| + |n| \leq 3$ in alle experimentell gefundenen Oberflächenzustände, so erhält man die in Fig. 21 durch Striche markierte, dicht liegende Folge von möglichen Minima. Dadurch kann erklärt werden, warum bei einigen Meßkurven die gespiegelt reflektierte Intensität über einen weiten Bereich des Azimutwinkels γ hinweg unterhalb der für diese Meßkurve maximalen reflektiert gespiegelten Intensität bleibt.

In diesem Bereich liegen offensichtlich so viele, nicht aufgelöste, sich überlappende Minima, daß sie in ihrer Gesamtheit als nahezu konstanter Intensitätsverlust in Erscheinung treten. Die gemessenen Abhängigkeiten der gespiegelt reflektierten Intensität vom Azimutwinkel γ ergibt sich dann als Überlagerung einiger stark ausgeprägter Minima mit diesem, durch viele schwach ausgeprägte Minima gebildeten "Untergrund".

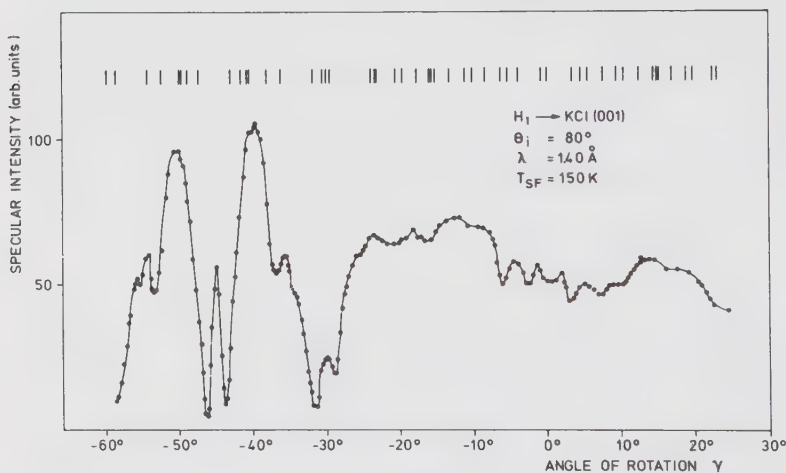


Fig. 21 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ für H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1.40 \text{ \AA}$; Einfallswinkel $\theta_i = 80^\circ$; Jeder mögliche Übergang in alle experimentell gefundenen Oberflächenzustände mittels Gittervektoren $\underline{G}_{m,n}$ mit $|m| + |n| \leq 3$ ist eingetragen, der Übersicht wegen jedoch nicht bezeichnet. Die Beschränkung $|m| + |n| \leq 3$ erfolgte im Hinblick auf die Tatsache, daß nur Beugungsmaxima bis zur Ordnung $m = 3$ experimentell nachgewiesen werden konnten. (siehe Kapitel 4.5.1)

Eine weitere Möglichkeit, die Resonanzbedingung (4.25) zu erfüllen besteht darin, bei fest vorgegebenem Azimutwinkel und konstanter Wellenlänge die Abhängigkeit des gespiegelt reflektierten Strahls vom Einfallswinkel θ_i zu untersuchen.

Wird bei einem bestimmten Einfallswinkel θ_i ein Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand energetisch möglich, so sollte sich dies ebenfalls durch das Auftreten von Minima bemerkbar machen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 22 bis Fig 27 dargestellt. Als spezielle Azimutwinkel wurden dabei jeweils die Symmetriezentren $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = - 45^\circ$ gewählt.

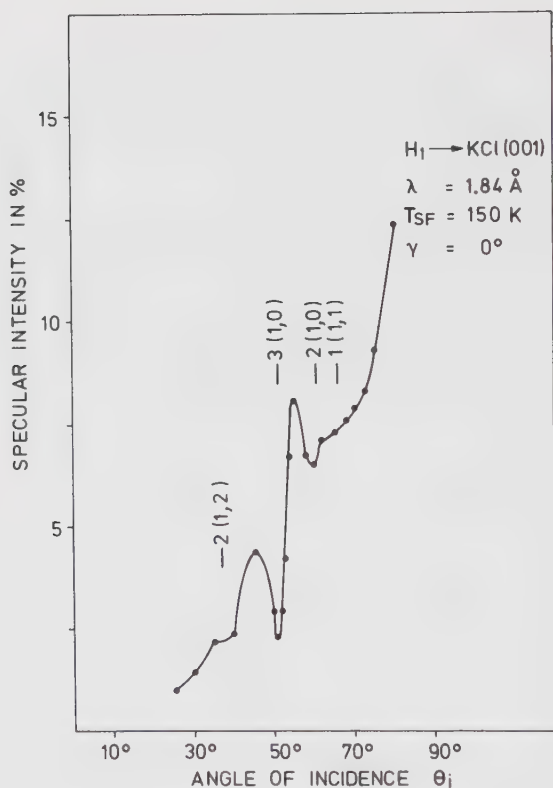


Fig. 22 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Einfallswinkel θ_i , normiert auf die einfallende H_1 -Intensität. Wellenlänge der einfallenden H_1 -Atome $\lambda = 1.84 \text{ \AA}$. Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16;

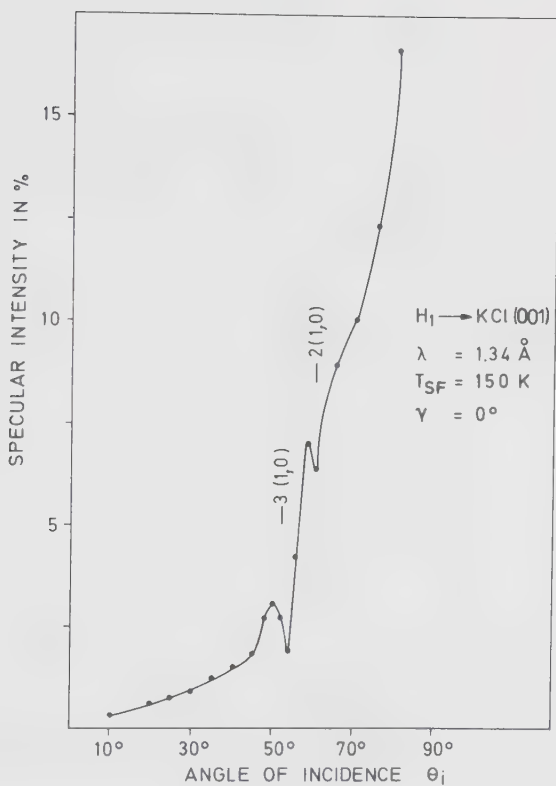


Fig. 23 Wellenlänge der einfallenden H_1 -Atome
 $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$; sonst wie Fig. 22;

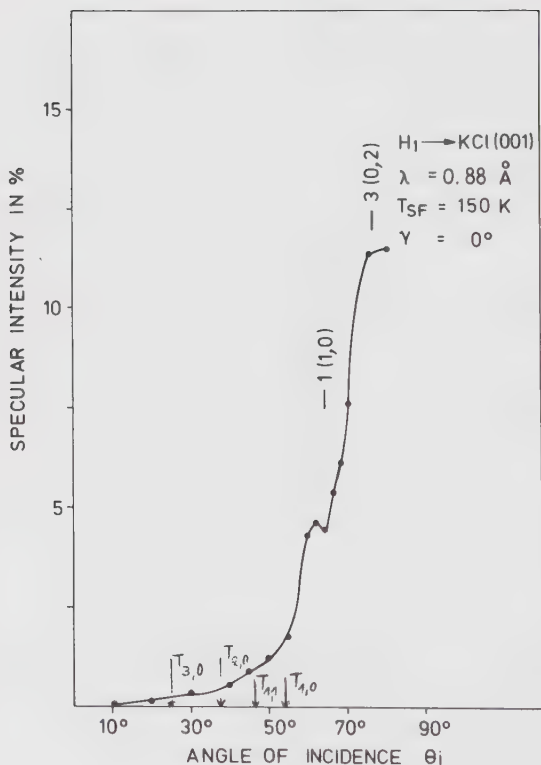


Fig. 24 Wellenlänge der einfallenden H_1 -Atome $\lambda = 0,88 \text{ \AA}$, sonst wie Fig. 22. Die mit $T_{1,0}$, $T_{2,0}$, $T_{3,0}$ und $T_{1,1}$ bezeichneten Winkel sind die Grenzwinkel für die entsprechenden Beugungsordnungen. Bei Überschreiten dieser Grenzwinkel zu größeren Einfallswinkeln hin sind die entsprechenden Beugungsordnungen energetisch verboten.

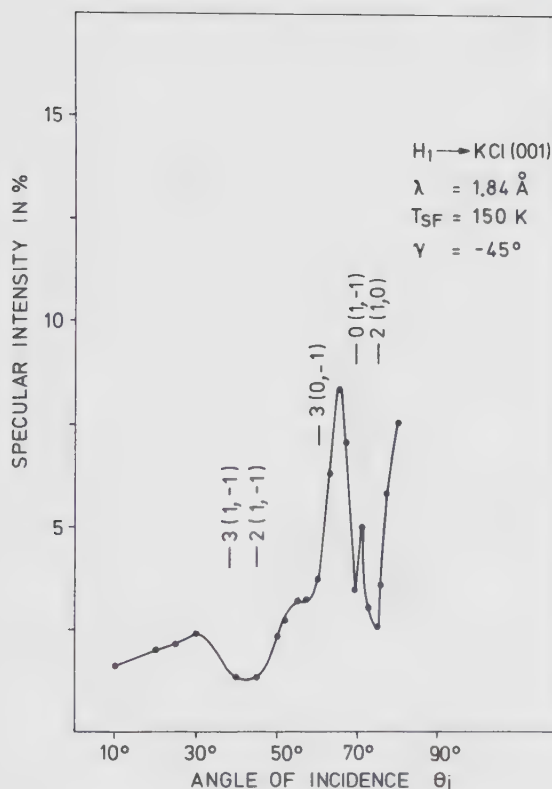


Fig. 25 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Einfallswinkel θ_i normiert auf die einfallende H_1 -Intensität. Azimutwinkel $\gamma = -45^\circ$; Wellenlänge der einfallenden H_1 -Atome $\lambda = 1,84 \text{ \AA}$. Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16

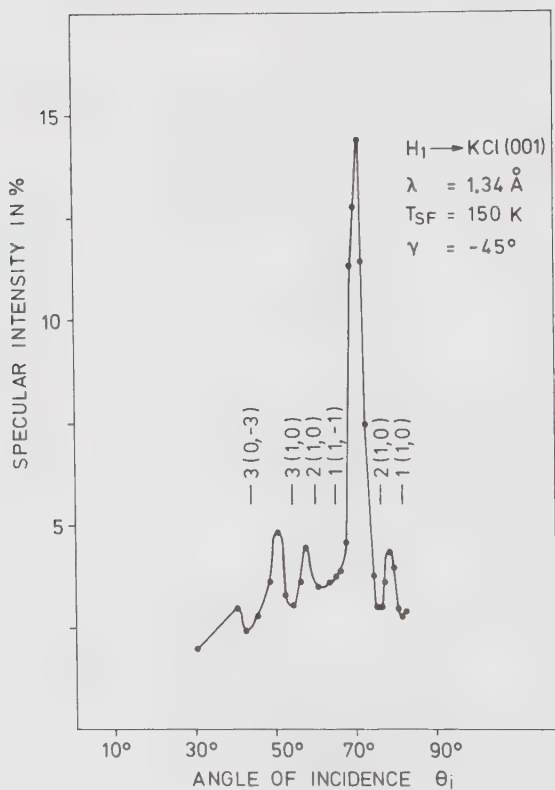


Fig. 26 Wellenlänge der einfallenden H_1 -Atome $\lambda = 1,34 \text{ \AA}$,
sonst wie Fig. 25;

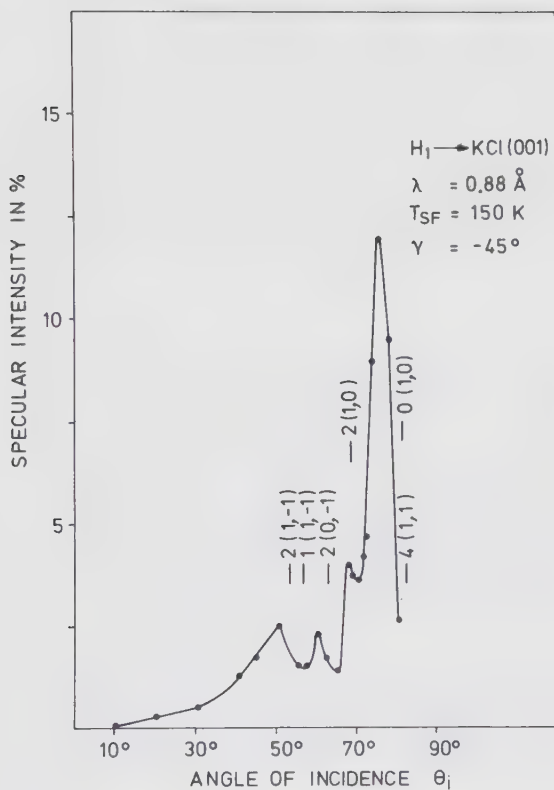


Fig. 27 Wellenlänge der einfallenden H_1 -Atome $\lambda = 0,88 \text{ \AA}$; sonst wie Fig. 25

Die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Einfallswinkel ist bei allen Messungen gekennzeichnet von einem langsamen Anstieg der Intensität bis zu einem Einfallswinkel von etwa $\theta_i = 50^\circ$. Für sehr steilen Einfall, d. h. für einen Einfallswinkel kleiner als $\theta_i = 10^\circ$ gehen je nach Wellenlänge der einfallenden Atome maximal zwei Prozent der einfallenden Intensität in den gespiegelten Strahl. Der steile Anstieg der gespiegelt reflektierten Intensität für Einfallswinkel größer als $\theta_i = 50^\circ$ kann im wesentlichen durch zwei zusammenwirkende Effekte erklärt werden.

Erstens werden für flacheren Einfall immer mehr Beugungsordnungen aus energetischen Gründen verboten. Dies führt zu einer Umverteilung der elastisch gestreuten Intensität aus den höheren Beugungsordnungen in die nullte Beugungsordnung, d. h. in den gespiegelt reflektierten Strahl. Als Beispiel sind in Fig. 24 die Grenzwinkel für verschiedene Beugungsordnungen eingezeichnet. Bei Einfallswinkeln größer als diese Grenzwinkel sind die entsprechenden Beugungsordnungen energetisch verboten.

Zweitens wird durch den Debye - Waller - Faktor der elastisch gestreute Anteil der einfallenden Intensität mit wachsendem Einfallswinkel vergrößert, da bei konstanter Oberflächentemperatur aus (4.12), (4.13) und (4.16) sofort folgt:

$$I_g (\theta_i) = I_o K \exp \left[- \frac{8 \ m_g \ E_i}{h^2} (\cos^2 \theta_i + \frac{D}{E_i}) \langle u_z^2 \rangle \right]$$

(4.30)

Auffallend ist bei Variation des Azimutwinkels γ oder der Wellenlänge λ der einfallenden H_1 -Atome die starke Abhängigkeit von diesen Parametern, hervorgerufen durch zahlreiche Übergänge in gebundene Oberflächenzustände.

Übergänge herab bis zu Einfallswinkeln von $\theta_i = 30^\circ$ konnten beobachtet werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist häufig sehr groß. Ein Grund hierfür mag in den speziellen Versuchsbedingungen liegen, da bei den gewählten Azimutwinkeln ein energetisch möglicher Übergang in einen gebundenen Oberflächenzustand immer gleichzeitig über zwei symmetrisch bezüglich $\gamma = 0^\circ$ bzw. $\gamma = -45^\circ$ liegende reziproke Gittervektoren möglich ist.

Für steileren Einfall erfolgen Übergänge zunehmend mittels reziproker Gittervektoren höherer Ordnung, da die Resonanzbedingung (4.25) dann mit reziproken Gittervektoren niedriger Ordnung nicht mehr erfüllt werden kann.

4.7.2 Ergebnisse zur selektiven Adsorption für die Streuung von D_1 an KCl-(001)

Für atomares Deuterium erhält man im Vergleich zu atomarem Wasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen eine um den Faktor zwei bis drei geringere gespiegelt reflektierte Intensität. Ausschlaggebend hierfür dürfte der kleinere Debye-Waller-Faktor (4.12) auf Grund der größeren Masse der anfliegenden Gasatome sein.

Die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ für verschiedene Einfallswinkel und D_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$ ist in Fig. 28 dargestellt.

Die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ ist noch stärker als bei atomarem Wasserstoff gekennzeichnet durch eine Vielzahl sich überlappender Minima. Es erwies sich daher als vorteilhafter, bei speziell gewählten Azimutwinkeln die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität vom Einfallswinkel θ_i zu untersuchen. Dadurch wird eine bessere Auflösung einzelner Minima erreicht. Als spezielle Azimutwinkel wurden die Symmetriezentren $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = -45^\circ$ gewählt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 29 bis Fig. 31 dargestellt.

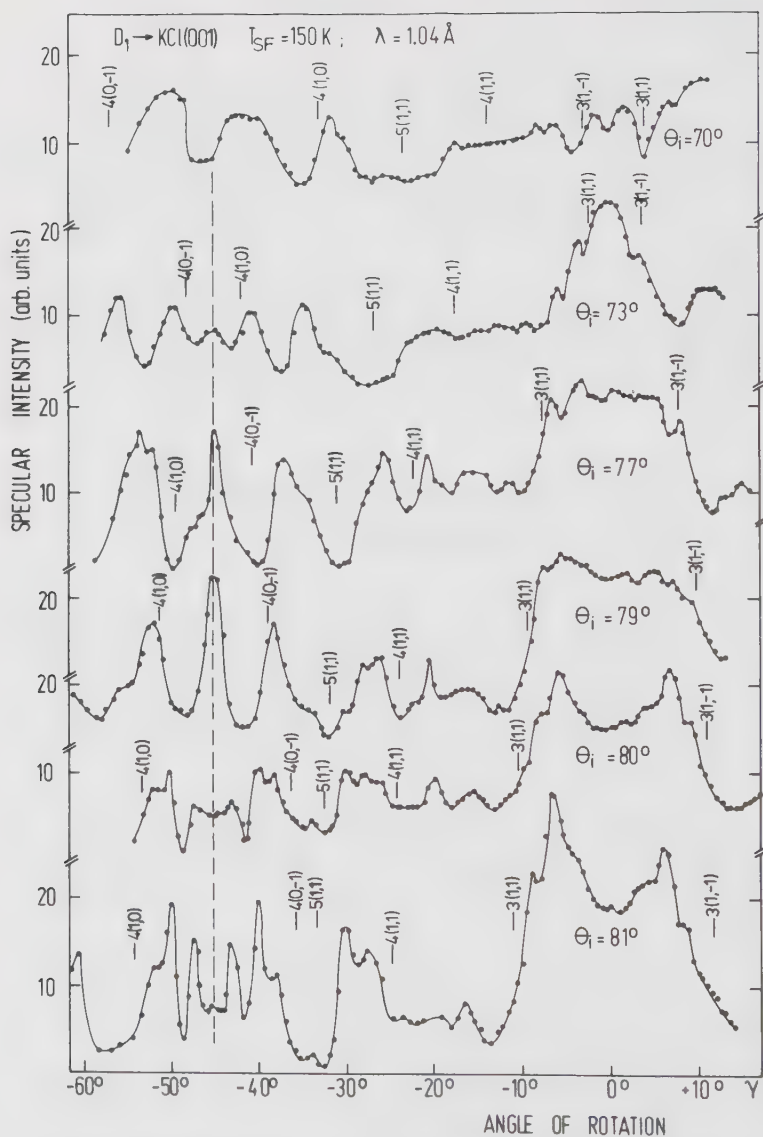


Fig. 28 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ für D_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$ bei Einfallswinkeln θ_i zwischen 81° und 70° ; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16

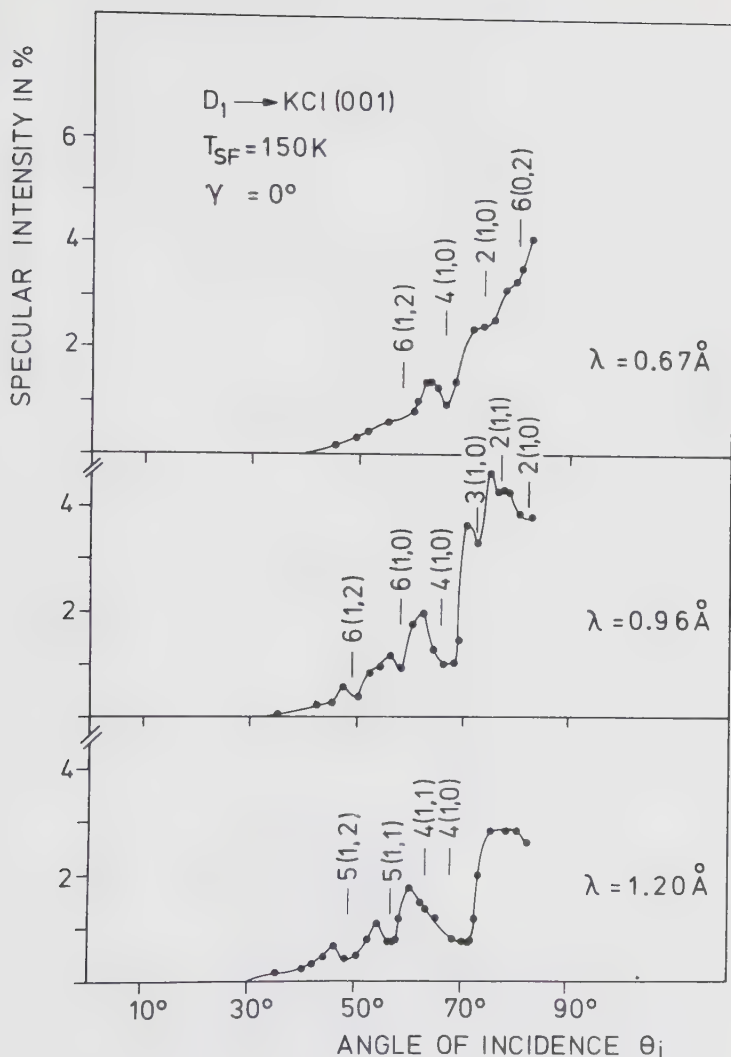


Fig. 29 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität vom Einfallswinkel θ_1 , normiert auf die einfallende D_1 -Intensität für einfallende D_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 0,67 \text{ \AA}$, $\lambda = 0,96 \text{ \AA}$ und $\lambda = 1,20 \text{ \AA}$; Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16

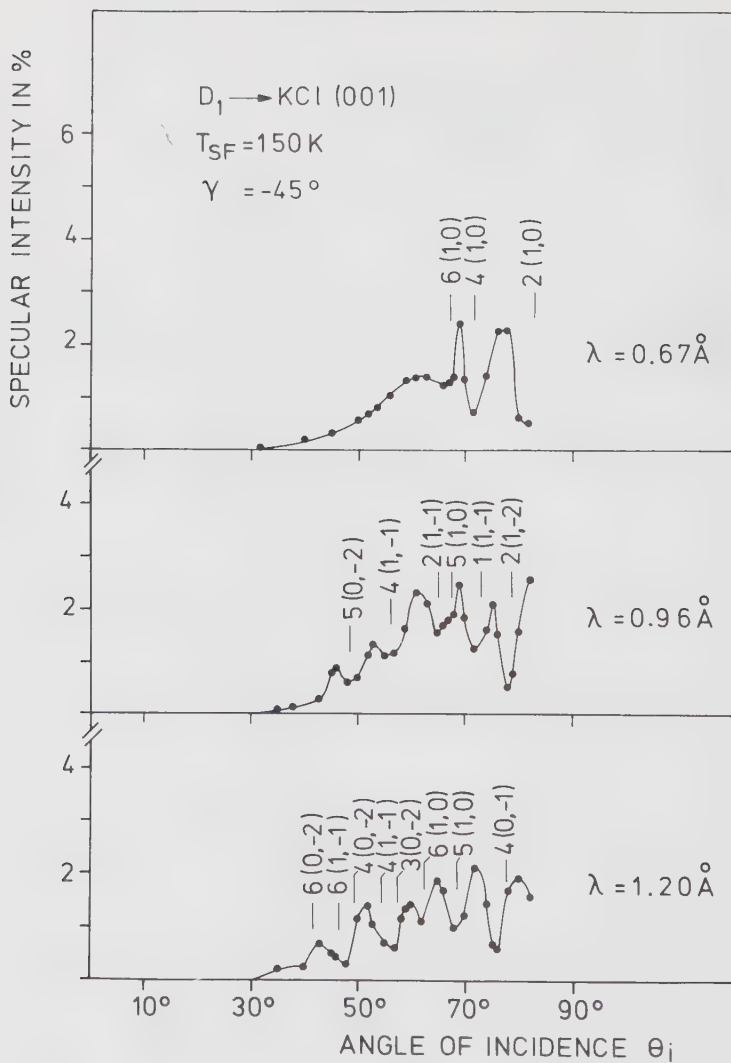


Fig. 30 Azimutwinkel $\gamma = -45^\circ$ sonst wie Fig.29

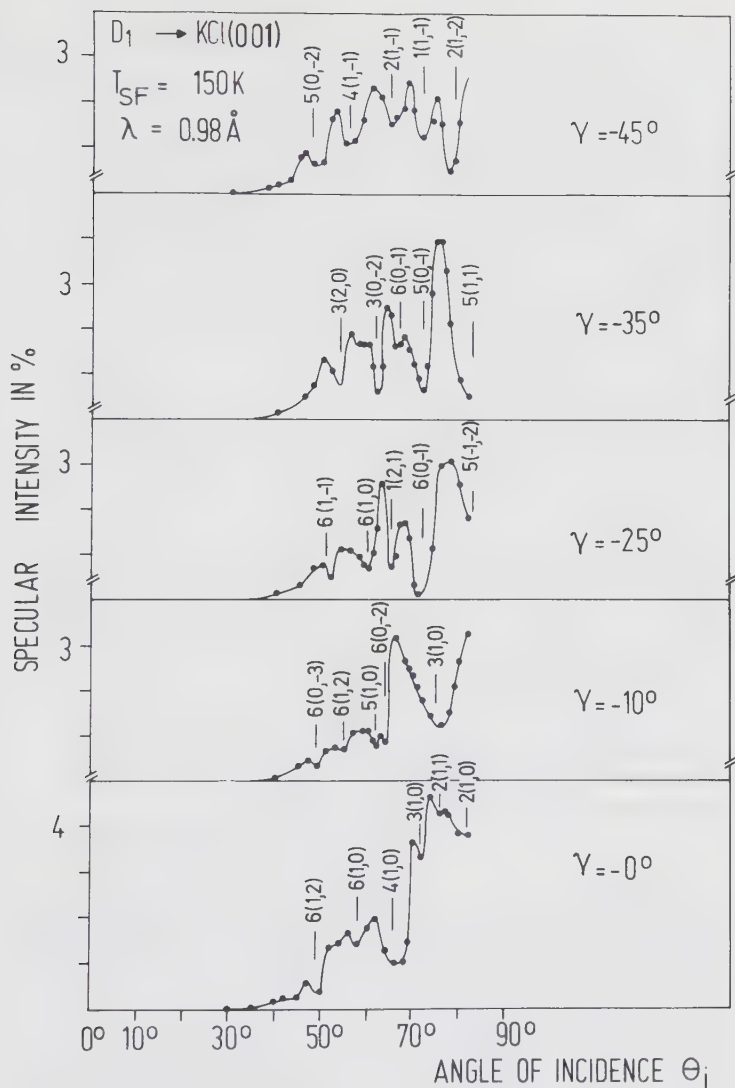


Fig. 31 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität vom Einfallswinkel θ_i normiert auf die einfallende D_1 -Intensität für D_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 0,98 \text{ \AA}$; Azimutwinkel γ zwischen 0° und -45° variiert; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16;

4.7.3 Selektive Adsorption bei höheren Oberflächen- temperaturen

Entsprechend den Ergebnissen der SIMS - Untersuchungen an KCl-(001) Spaltflächen (siehe Kapitel 4.4) wurden die in Kapitel 4.7.1 und 4.7.2 dargestellten Meßergebnisse von einer wasserbedeckten KCl-(001) Oberfläche erhalten. Die Wasserbedeckung bildet dabei eine Monolage oder weicht nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin ab.

Die dabei beobachteten, durch selektive Adsorption verursachten Minima entstehen also durch Übergänge in Oberflächenbindungszustände der Gasoberflächensysteme $H_1 \longrightarrow H_2O/KCl-(001)$ und $D_1 \longrightarrow H_2O/KCl-(001)$

Diese Bindungszustände wiederum hängen vom entsprechenden Wechselwirkungspotential ab. Interessant war deshalb die Frage, ob sich das Wechselwirkungspotential von H_1 und D_1 mit einer KCl-(001) Oberfläche durch H_2O -Adsorption merklich verändert.

Ist dies der Fall, so sollten sich bei der Messung der gespiegelt reflektierten Intensität an einer mit Wasser bedeckten und an einer reinen KCl-(001) Oberfläche unterschiedliche Kurven ergeben.

Mit den Ergebnissen von Kapitel 4.4 war sichergestellt, daß bei einer Streuflächentemperatur von $T_{SF} = 425$ K die KCl-(001) Oberfläche frei von adsorbierten Wasser war. Daher wurde die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ bei einem Einfallswinkel von $\theta_i = 80^\circ$ für zwei Streuflächentemperaturen $T_{SF} = 150$ K und $T_{SF} = 425$ K bestimmt.

Aus Intensitätsgründen konnte bei der höheren Temperatur allerdings nur noch mit dem Maxwellstrahl gemessen werden. Deshalb wurde zum besseren Vergleich bei $T_{SF} = 150$ K ebenfalls der Maxwellstrahl verwendet.

Bei 425 K ist die gestreute D_1 -Intensität auch bei Verwendung eines Maxwellstrahls recht gering. Deshalb wurde auf entsprechende Messungen mit atomarem Deuterium verzichtet. Fig. 32 zeigt nun das Ergebnis der Messungen mit atomarem Wasserstoff.

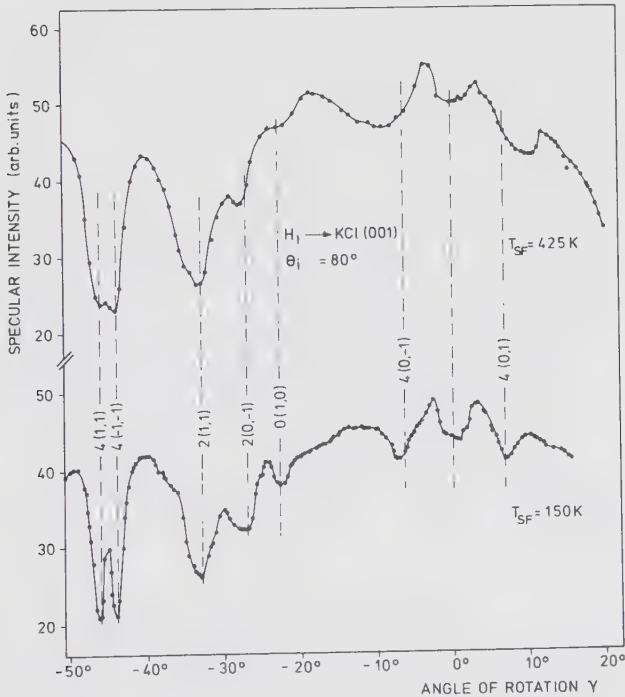


Fig. 32 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität bei der Streuung an einer KCl-(001) Spaltfläche für zwei verschiedene Oberflächentemperaturen $T_{SF} = 150$ K und $T_{SF} = 425$ K; Einfallswinkel $\theta_i = 80^\circ$; Bedeutung der eingezeichneten Striche wie in Fig. 16;

Beide Kurven sind in ihrer Struktur identisch, die Lage der meisten Minima wird nur wenig oder überhaupt nicht von der Oberflächentemperatur beeinflusst. Lediglich die zum Übergang 4 (0,1) und 4 (0,-1) gehörenden Minima zeigen bei erhöhter Streuflächen-temperatur eine starke Verschiebung zu größeren

γ - Werten hin, sowie eine Verbreiterung.

Derartige temperaturabhängige Verschiebungen von

γ - Minima sind bereits bei den Gas-Oberflächensystemen $H_2/LiF(001)$ und $H_2/NaF(001)$ beobachtet worden. Sie konnten dort als Folge der thermischen Oberflächenausdehnung erklärt werden. [13]

Nimmt man nun auch für $KCl(001)$ eine Änderung der Oberflächengitterkonstanten mit der Temperatur an, so zeigt sich, daß dadurch eine Verschiebung der zum Übergang 4 (0,-1) und 4 (0,1) gehörenden Minima in der richtigen Art bewirkt wird.

Durch thermische Ausdehnung allein läßt sich jedoch diese relativ große Verschiebung von ungefähr 3° nicht erklären. Dazu müßte eine so große Änderung in der Gitterkonstanten angenommen werden, daß dadurch auch bei den anderen Minima sich deutliche Verschiebungen ergeben müßten. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Daher wird angenommen, daß hier die Überlagerung mehrerer möglicher Effekte beobachtet wird.

- a. Änderung der Lage der einzelnen Minima mit der Oberflächentemperatur infolge thermischer Ausdehnung;
- b. Änderung der Lage der einzelnen Minima auf Grund der Änderung des Gasoberflächenwechselwirkungspotentials durch Abdampfen der adsorbierten Wasserschicht;
- c. Änderung der Lage der einzelnen Minima auf Grund der Änderung des Gasoberflächenwechselwirkungspotentials infolge erhöhter thermischer Schwingungen der Oberflächenatome. (siehe Kapitel A I)

Änderungen vom Typ a und c sind i. a. klein. Anhand der bisherigen experimentellen Ergebnisse ist es nicht möglich, den Einfluß dieser drei Effekte getrennt zu bestimmen.

Aus der ansonsten guten Übereinstimmung der beiden bei $T_{SF} = 150$ K und $T_{SF} = 425$ K gemessenen Lage der γ - Minima kann lediglich geschlossen werden, daß eventuelle Änderungen von Typ b klein sind, d. h., es haben durch die Adsorption von Wasser an $KCl-(001)$ keine wesentlichen Änderungen im Gasoberflächenwechselwirkungspotential des Systems $H_1/KCl-(001)$ stattgefunden.

Denkbar wäre auf Grund der experimentellen Ergebnisse eine Änderung in der Reichweite des attraktiven Potentials bei gleichbleibender Potentialtiefe. Dadurch würden die tieferliegenden Zustände weniger stark beeinflußt als der relativ schwach gebundene Zustand mit Bindungsenergie $-5,6$ meV.

Im folgenden wird jedoch als erste Näherung für das Gasoberflächen-Wechselwirkungspotential des Systems $H_1/KCl-(001)$ das mit Hilfe der Ergebnisse aus Kapitel 4.7.1 und 4.7.2 bestimmte Potential des Systems $H_1 \longrightarrow H_2O/KCl-(001)$ verwendet.

4.8 Bindungsenergien der Gas-Oberflächenzustände und Vergleich mit verschiedenen Modell - potentialen

Die folgende Tabelle 2 enthält die Bindungsenergien aller Oberflächenzustände, die sich aus den in Kapitel 4.7.1 und 4.7.2 beschriebenen Messungen ergaben.

Bindungsenergien in meV	
H_1	D_1
$- 5,6 \pm 0,5$	$- 4,6 \pm 0,6$
$- 9,2 \pm 0,4$	$- 7,7 \pm 0,4$
$-14,6 \pm 0,4$	$-11,0 \pm 0,4$
$-21,0 \pm 0,3$	$-15,6 \pm 0,6$
$-29,2 \pm 0,3$	$-19,3 \pm 0,5$
	$(-24,5)$
	$(-30,3)$

Tab. 2 Experimentell bestimmte Bindungsenergien der Gas-Oberflächensysteme H_1/KCl und D_1/KCl . In Klammern sind noch die beiden tiefsten D_1 - Zustände angegeben, wie man sie aus einem Morsepotential mit Tiefe $D = 33,4$ meV und reziprokem Reichweiteparameter berechnet.

In Tabelle 2 fällt auf, daß für Wasserstoff zwei tiefere Zustände beobachtet wurden als für Deuterium. Dies liegt daran, daß im Laufe der Auswertung stets versucht wurde, bisher noch nicht identifizierte Minima Übergängen in bereits bekannte Oberflächenzustände zuzuordnen.

Bei D_1 konnten eine Reihe von Minima gefunden werden, denen im Rahmen der Fehlergrenzen Übergänge in die beiden in Klammern angegebenen Oberflächenzustände entsprochen hätten. Jedoch war es bei den dabei vorliegenden experimentellen Bedingungen stets so, daß diese Minima auch bereits durch Übergang mittels eines anderen Gittervektors in einen schon bekannten, schwächer gebundenen Zustand erklärt werden konnte. Deshalb wurde darauf verzichtet, diese Zustände als experimentell gefunden anzugeben.

Die Werte in Tabelle 2 werden nach folgendem Verfahren erhalten: zu jedem beobachteten Minimum werden entsprechend Gleichung (4.26) Bindungsenergien unter Berücksichtigung von Gittervektoren bis zur dritten Ordnung berechnet. Nun wird ein Parameter z. B. der Einfallswinkel verändert und ebenfalls wieder alle möglichen Bindungsenergien berechnet. Variiert man in genügend vielen Schritten, so zeigt sich, daß immer nur bei einem Gittervektor sich gleiche Energiewerte ergeben, bei allen anderen wird mit zunehmender Variation die Streuung in den Energiewerten zu groß.

Die experimentell gefundenen Bindungsenergien sollten nun durch Energieniveaus in einem Modell-Potential möglichst gut reproduziert werden können.

Infolge der Periodizität der Oberfläche muß sich auch das Wechselwirkungspotential periodisch mit der Oberfläche ändern. Als mathematische Darstellung bietet sich daher folgende Reihenentwicklung an

$$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} V_{\underline{G}}(z) e^{i \cdot \underline{G} \cdot \underline{R}} \quad (4.31)$$

Dabei ist $\underline{G}$ ein Vektor des reziproken Oberflächenfouriergitters.

Die Position des anfliegenden Gasteilchens wird beschrieben durch den Vektor $\underline{r} = (\underline{R}, z)$; $\underline{R} = (x, y)$ ist dessen Komponente parallel zur Oberfläche. Die z - Achse zeigt in Richtung der Oberflächennormalen. Für $\underline{G} = 0$ erhält man aus (3.25) den konstanten, nur von z abhängigen Anteil in der Entwicklung des Potentials; dieser ist äquivalent einem mittleren Potential, gemittelt parallel zur Oberfläche.

Es wird oft als Morsepotential der Form

$$\underline{V}_0(z) = U(z) = D \left\{ e^{-2\kappa z} - 2 e^{-\kappa z} \right\} \quad (4.32)$$

mit der Tiefe D und dem reziproken Reichweiteparameter angesetzt. Die periodische Änderung des Potentials parallel zur Oberfläche wird durch die höheren Glieder der Reihe (4.31) beschrieben, wobei gilt:

$$\underline{V}_{\underline{G}} = \beta_{\underline{G}} e^{-2\kappa z} \quad \text{für } \underline{G} \neq 0 \quad (4.33)$$

Die relative Stärke der einzelnen Terme wird dabei durch die Parameter $\beta_{\underline{G}}$ bestimmt.

Die Energieniveaus im Morsepotential (4.32) sind für ein Teilchen mit der Masse m_g gegeben durch

$$E_j = - \left(d - j - \frac{1}{2} \right)^2 \frac{\kappa^2 \hbar^2}{2 m_g} \quad (4.34)$$

wobei

$$d = \frac{\sqrt{2 m_g D}}{\kappa \hbar} \quad (4.35)$$

und $j = 0, 1, 2, \dots$ mit $j \leq d - \frac{1}{2}$

Sind die Bindungsenergien zweier benachbarter Zustände bekannt, so kann daraus der Wert des reziproken Reichweiteparameters κ bestimmt werden, denn aus (4.34) folgt

$$\kappa = \left(\sqrt{-E_j} - \sqrt{-E_{j+1}} \right) \cdot \frac{2 m_g}{\hbar} \quad (4.36)$$

Ist κ bestimmt, so erhält man mit Hilfe von (4.34) und (4.35) die Potentialtiefe D unter der Annahme, daß der tiefste beobachtete Zustand auch wirklich der tiefste Zustand in dem gegebenen Oberflächenpotential ist.

Aus den experimentell bestimmten Bindungsenergien erhält man sowohl für H_1 als auch für D_1

$$\kappa = 0,54 \text{ \AA}^{-1} \qquad D = 33,4 \text{ meV}$$

Hierbei muß allerdings die Annahme gemacht werden, daß nur bei H_1 der tiefste experimentell gefundene Zustand auch wirklich der tiefste Zustand im Potential ist. Dem für D_1 experimentell bestimmten tiefsten Zustand muß dann die Quantenzahl $j=2$ zugeordnet werden. Diese Annahme stützt sich auf die Tatsache, daß bei allen bis jetzt untersuchten Gas-Oberflächensystemen Atome mit gleicher Elektronenhülle auch bei verschiedener Masse dasselbe Potential mit einer gegebenen Oberfläche bilden. Lediglich die Energieniveauschemata der gebundenen Zustände in diesem Potential können sich auf Grund der verschiedenen Massen stark voneinander unterscheiden. Dieser sogenannte Isotopeneffekt bietet eine zusätzliche Sicherheit bei der Bestimmung von Potentialparametern mit Hilfe der experimentell gefundenen Bindungsenergien. Wird z. B. eine falsche Potentialtiefe angenommen, so gelingt es zwar mit diesem Potential die experimentell gefundenen Bindungsenergien eines Isotopes, z. B. H_1 , zu beschreiben.

Aber für die Beschreibung der experimentell gefundenen Bindungsenergien des anderen Isotopes müßte dann jedoch ein anderer Parametersatz verwendet werden. Nur mit der richtigen Potentialtiefe und -reichweite gelingt es, die experimentell gefundenen Bindungsenergien beider Isotope gleichzeitig mit nur einem Satz von Parametern zu beschreiben.

Vergleicht man nun die berechneten Energiewerte eines Morsepotentials mit Tiefe $D=33,4$ meV und reziprokem Reichweiteparameter $\kappa = 0,54 \text{ \AA}^{-1}$ mit den experimentell bestimmten Bindungsenergien, so zeigt sich, daß die experimentellen Werte sehr gut reproduziert werden (Fig. 33).

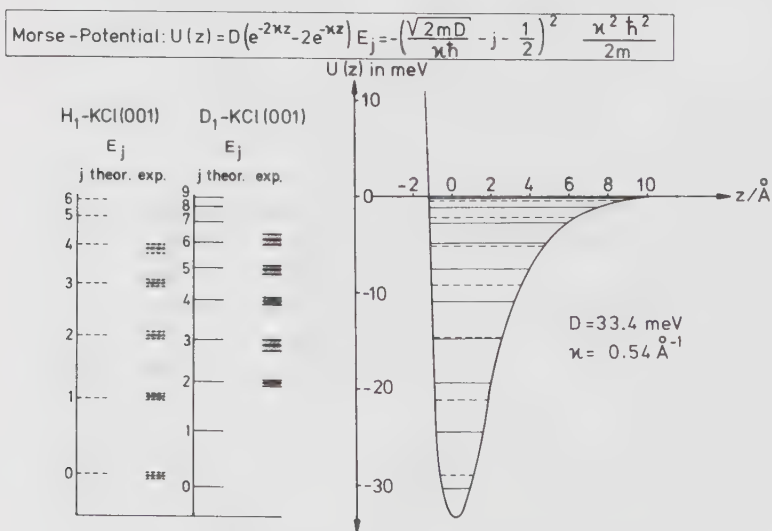


Fig. 33 Morsepotential für die Gas-Oberflächenwechselwirkung der Systeme $H_1/KCl\text{-(001)}$ und $D_1/KCl\text{-(001)}$. Auf der linken Seite werden die experimentell gefundenen Energieniveaus mit den Energieniveaus dieses Potentials verglichen.

Das gesamte Gasoberflächen-Wechselwirkungspotential besteht aus zwei Anteilen, einem kurzreichweitigen, repulsiven und einem langreichweitigen, attraktiven Potential. Für große Entfernungen von der Oberfläche geht das Morsepotential i. a. zu schnell gegen Null. Eine bessere Beschreibung des langreichweitigen, attraktiven Potentialanteils wird gegeben durch einen Ansatz der Form [55-57]

$$V(z) = - \sum_{i \geq n} C_i z^{-i} \quad (4.37)$$

z gibt die Entfernung zwischen Atom und Oberfläche an. Normalerweise wird der Hauptanteil dieses Potentials im asymptotischen Bereich, d. h. weit entfernt von der Oberfläche, durch den Anteil mit dem Exponenten $n = 3$ in der Reihenentwicklung (4.37) beschrieben.

Für die Bindungsenergien der obersten Zustände in einem anharmonischen Potential der Form (4.37) erhält man folgenden einfachen Ausdruck

$$E_j = - \left[(j_D - j) H_n \right]^{2n/(n-2)} \quad (4.38)$$

Hierbei bedeutet j eine ganzzahlige Quantenzahl, j_D , die sogenannte effektive Quantenzahl, ist eine nicht-ganzzahlige Quantenzahl, die dem Zustand mit der Bindungsenergie $E_j = 0$ zugeordnet wird.

H_n ist eine Konstante, die nur vom Exponenten n , dem Potentialparameter C_n und der Masse m_g des sich im gebundenen Zustand befindenden Teilchens abhängt.

Der repulsive Anteil des Gesamtpotentials geht bei der Ableitung von (4.38) nur unwesentlich ein. Er kann daher z. B. durch den repulsiven Anteil eines Lennard - Jones (12,6) Potentials oder durch den repulsiven Anteil eines Morsepotentials der Form (4.32) angenähert werden.

Wird die Masse in atomaren Masseneinheiten, die Länge in Å und die Energie in meV gemessen, so erhält (4.38) für den Exponenten $n = 3$ folgende Form

$$\left| E_j \right|^{1/6} = 2,02716 (j_D - j) / (m_g^{1/2} c_3^{1/3}) \quad (4.39)$$

Trägt man nun die sechste Wurzel der Bindungsenergien gegen die zugehörige Quantenzahl auf, so ergibt sich für die am schwächsten gebundenen Zustände gemäß (4.39) eine Gerade.

Aus der Steigung dieser Geraden kann C_3 , aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse bzw. mit der Ordinate kann j_d bzw. die Potentialtiefe D bestimmt werden.

Nimmt man noch an, daß die Potentialfunktion (4.37) für eine gegebene Oberfläche und verschiedene Isotope eines Gasatoms in erster Näherung gleich ist, so kann durch Einführen einer reduzierten Quantenzahl η [58] Gleichung (4.39) auf eine für alle Isotope eines Atoms gültige Form vereinfacht werden. Man erhält dann

$$\left| E_\eta \right|^{1/6} = 2,02716 (\eta_D - \eta) / C_3^{1/3} \quad (4.40)$$

$$\text{mit } \eta_D = (j_D + \frac{1}{2}) m_g^{-\frac{1}{2}} \quad (4.41)$$

$$\text{und} \quad \eta = (j + \frac{1}{2}) m_g^{-\frac{1}{2}} \quad (4.42)$$

Streng genommen gilt (4.40) bzw. (4.39) nur für die obersten gebundenen Zustände und nur für den Fall, daß der Anteil $C_3 \cdot z^{-3}$ im Potentialansatz (4.37) den Hauptanteil im langreichweitigen attraktiven Potential darstellt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei Systemen mit van der Waals Wechselwirkung Gleichung (4.40) auch noch für tiefer liegende gebundene Zustände gut erfüllt wird.

Diese Eigenschaft kann zur Überprüfung der Zuordnung von Quantenzahlen zu experimentell bestimmten Energieniveaus eines Gas-Oberflächenpotentials herangezogen werden.

Eine Auftragung gemäß Gleichung (4.40) der experimentell gefundenen Bindungsenergien für die beiden Gas-Oberflächensysteme $H_1/KCl-(001)$ und $D_1/KCl-(001)$ gegen die ihnen zugeordneten Quantenzahlen ist in Fig. 34 dargestellt.

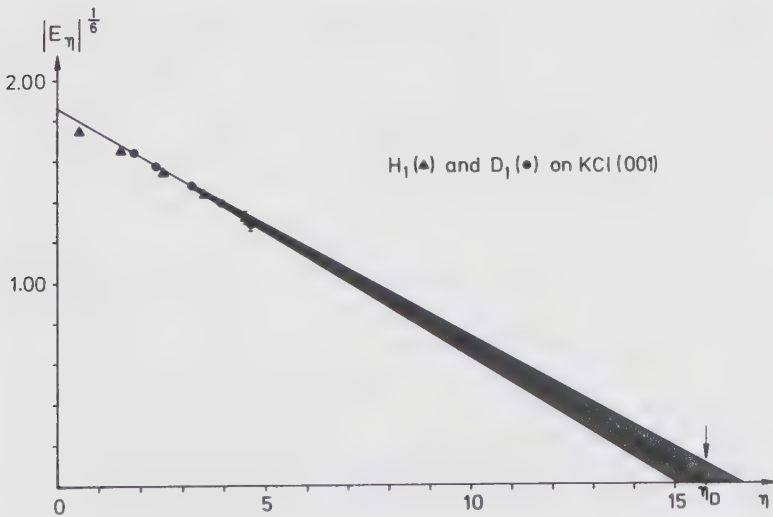


Fig. 34 Sechste Wurzel der experimentell bestimmten Bindungsenergien für die Gas-Oberflächensysteme $H_1/KCl-(001)$ und $D_1/KCl-(001)$, aufgetragen gegen die Quantenzahl der diesen Bindungsenergien entsprechenden Energieniveaus

Alle Punkte können gut durch eine Gerade beschrieben werden. Lediglich die Punkte, die den am stärksten gebundenen Zuständen entsprechen, liegen unterhalb dieser Geraden. Diese Abweichung scheint aber für diese Art der Auftragung typisch zu sein, da sie bei allen bisher auf diese Art analysierten Gas-Oberflächensystemen auftrat. Dies liegt daran, daß Gleichung (4.40) streng genommen eben nur für die am schwächsten gebundenen Zustände gilt und somit auch nur diese richtig beschreiben kann.

Aus der Extrapolation zu $\eta = 0$ erhält man eine Potentialtiefe von $D = 38,5$ meV, die gut mit der Potentialtiefe von $33,4$ meV übereinstimmt, wie man sie bei Verwendung eines Morsepotentials zur Beschreibung der experimentell gefundenen Bindungsenergie erhält.

Für die Potentialkonstante C_3 erhält man aus der Geradensteigung einen Wert von $C_3 = 5500 \pm 1100$ meV $\text{\AA}^3$ sowohl für H_1 als auch für D_1 .

Fig. 35 zeigt einen Vergleich zwischen den beiden Potentialen (4.32) und (4.37). Dabei wurden die experimentell bestimmten Potentialparameter $D = 33,4$ meV, $\kappa = 0,54 \text{\AA}^{-1}$ einerseits und $C_3 = 5500$ meV $\text{\AA}^3$ andererseits verwendet. Alle anderen Koeffizienten C_i sind gleich Null gesetzt.

Beide Potentiale sind zum besseren Vergleich angepaßt. Dazu geht man aus von der allgemeineren Form für ein Morsepotential

$$V(z) = D \left\{ e^{-2\kappa(z_m - z)} - 2 e^{-\kappa(z_m - z)} \right\} \quad (4.43)$$

Hierin bedeutet z_m einen Abstandsparameter, der nur eine Verschiebung des Potentials längs der z-Achse bewirkt und deshalb keinen Einfluß auf die Energieniveaus im Potential hat. Er wird daher meistens gleich Null gesetzt, gleichbedeutend mit der Annahme, daß das Potentialminimum bei $z = 0$ liegt.

Beide Potentiale (4.43) und (4.37) werden nun angepaßt, indem das Morsepotential (4.43) durch Wahl eines geeigneten z_m entlang der z -Achse so verschoben wird, bis beide Potentiale weitgehendst zur Deckung kommen.

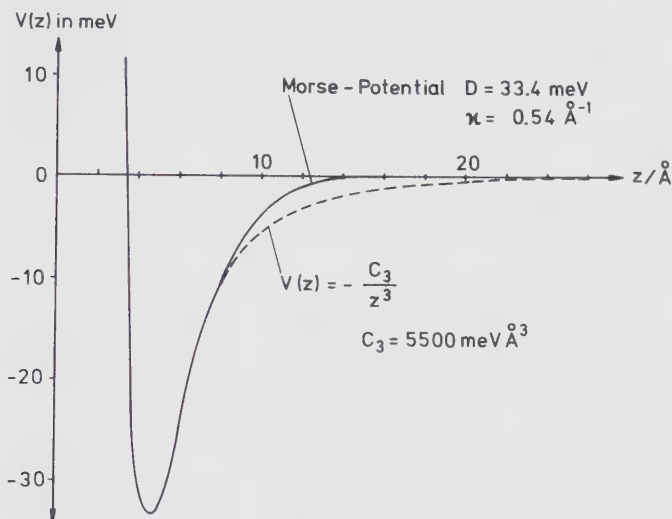


Fig. 35 Vergleich zwischen einem Morsepotential der Tiefe $D = 33,4 \text{ meV}$ und reziprokem Reichweiteparameter $\kappa = 0,54 \text{ Å}^{-1}$ und einem attraktiven Potential der Form $V(z) = -\frac{C_3}{z^3}$ mit $C_3 = 5500 \text{ meV Å}^3$

An dieser Stelle soll noch einmal deutlich darauf hingewiesen werden, daß entsprechend den Aussagen in Kapitel 4.4 das hier bestimmte Gas-Oberflächenpotential genau genommen das Wechselwirkungspotential der Gas-Oberflächensysteme $H_1 \rightarrow H_2O/KCl-(001)$ und $D_1 \rightarrow H_2O/KCl-(001)$ darstellt. Die in Kapitel 4.7.3 erhaltenen Ergebnisse legen jedoch die Vermutung nahe, daß dieses Potential sich nur geringfügig, wenn überhaupt vom Potential der Gasoberflächensysteme $H_1/KCl-(001)$ und $D_1/KCl-(001)$ unterscheidet.

4.9 Vergleich mit anderen H_1 - und D_1 -Oberflächensystemen

Die folgende Tabelle 3 enthält einen Vergleich aller bisher bekannten Potentialparameter von H_1 - und D_1 -Oberflächensystemen. Als Werte für die Gasoberflächensysteme $H_1/KCl-(001)$ und $D_1/KCl-(001)$ wurden dabei auf Grund der in 4.7.3 erhaltenen Ergebnisse als Näherung die in 4.8 bestimmten Parameter für $H_1 \rightarrow H_2O/KCl-(001)$ und $D_1 \rightarrow H_2O/KCl-(001)$ verwendet. Verglichen werden dabei die experimentell bestimmten Parameter eines Morsepotentials der Form

$$U(z) = D \left\{ e^{-2\kappa z} - 2 e^{-\kappa z} \right\}$$

mit Potentialtiefe D und reziprokem Reichweiteparameter κ . Bei der Berechnung der Energieniveaus in diesem Potential taucht noch der Parameter $d = \sqrt{2 m_g D} / \kappa \hbar$ auf. (siehe Kapitel 4.8)

Dieser berücksichtigt explizit die Massenabhängigkeit der Energieniveaus und soll daher ebenfalls mit angegeben werden.

System	$\kappa / \text{\AA}^{-1}$	d	D/meV
$H_1\text{-LiF-(001)}$	1.04	2.81	17.8
$D_1\text{-LiF-(001)}$	1.04	3.98	17.8
$H_1\text{-NaF-(001)}$	1.15	2.55	17.9
$D_1\text{-NaF-(001)}$	1.15	3.61	17.9
$H_1\text{-KCl-(001)}$	0.54	7.43	33.4
$D_1\text{-KCl-(001)}$	0.54	10.50	33.4

Tab. 3 Parameter des Morse-Potentials verschiedener H_1 - und D_1 -Oberflächensysteme

Die Reichweiten und Potentialtiefen der an LiF-(001) und NaF-(001) bestimmten Potentiale unterscheiden sich nicht wesentlich, die Potentialtiefe D ist nahezu identisch, der Reichweiteparameter ist für NaF-(001) annähernd 10 % größer als für LiF-(001).

Diese überraschende Tatsache wurde bisher u. a. damit zu erklären versucht, daß beide Streuflächen mit einer geordneten Monolage von Wasser bedeckt sind und somit beide Male im wesentlichen das Wechselwirkungspotential H_1/H_2O und D_1/H_2O bestimmt worden ist.

Diese Annahme hat sich jedoch auf Grund von Oberflächenuntersuchungen mit SIMS an LiF und NaF^[52] als nicht zutreffend erwiesen.

Die annähernde Übereinstimmung dieser beiden Potentiale kommt daher vermutlich durch zwei sich gegenseitig kompensierende Effekte zustande. Erstens eine Potentialänderung bezüglich LiF-(001) durch Austausch des Li^+ -Ions gegen ein Na^+ -Ion in der Oberfläche. Zweitens eine Potentialänderung infolge der größeren Gitterkonstanten bei NaF-(001).

Die Parameter für KCl-(001) sind dagegen deutlich verschieden. Die Potentialtiefe ist beinahe doppelt so groß wie bei den beiden anderen Systemen. Das Potential ist außerdem wesentlich langreichweitiger.

Interessant wäre die Bestimmung der entsprechenden Potentialparameter für die Gasoberflächensysteme $H_1/NaCl$ -(001) und $D_1/NaCl$ -(001), da die NaCl-(001) Oberfläche gerade das Bindeglied zwischen NaF und KCl darstellt. Damit wäre ein Vergleich der Potentiale von H_1 - und D_1 -Oberflächensystemen möglich, bei denen nacheinander ausgehend von LiF über NaF und NaCl nach KCl jeweils nur ein Oberflächenion ausgetauscht wird.

Entsprechendes gilt für KF, jedoch ist dieser Kristall unter Normalbedingungen nicht beständig genug, um reproduzierbare Meßergebnisse zu gewährleisten. Messungen am Gasoberflächensystem $^4\text{He}/\text{KF}-(001)$ zeigen^[59], daß diese Spaltfläche selbst bei einem Restgastotaldruck im niedrigen 10^{-10} Torrereich innerhalb einer Zeitspanne von ein bis zwei Stunden wahrscheinlich infolge Restgasadsorption unkontrollierbare Veränderungen im Streuverhalten aufweist.

Deutliche Unterschiede liegen auch in der Anzahl der beobachteten Beugungsordnungen vor. Bei $\text{LiF}-(001)$ beobachtet man eine gut ausgeprägte $(1,0)$ - Ordnung sowie für Streuflächentemperaturen $T_{\text{SF}} < 200 \text{ K}$ auch noch eine wesentlich schwächere, aber gut aufgelöste $(1,1)$ - Ordnung.

Bei $\text{NaF}-(001)$ findet man ebenfalls Beugung der Ordnung $(1,0)$ und $(1,1)$ mit bereits vergleichbaren Intensitäten.¹³⁾

Bei $\text{KCl}-(001)$ beobachtet man intensive Beugung der Ordnung $(-1,0)$, $(-2,0)$, $(-3,0)$ und $(-1,-1)$. Bei allen experimentell untersuchten Einfallswinkeln war die $(-2,0)$ - Ordnung dominant. Die Ergebnisse an $\text{KCl}-(001)$ können hier jedoch nicht direkt verglichen werden mit den entsprechenden Ergebnissen für $\text{LiF}-(001)$ und $\text{NaF}-(001)$. Die Beugungsverteilungen für $\text{LiF}-(001)$ und $\text{NaF}-(001)$ wurden nämlich an reinen Oberflächen erhalten, die Beugungsverteilungen für $\text{KCl}-(001)$ dagegen entsprechend den Aussagen in Kapitel 4.4 an einer wasserbedeckten Spaltfläche. Die Wasserbedeckung bildete dabei eine Monolage oder wich nur geringfügig zu kleineren Bedeckungen hin davon ab.

Die Frage, inwieweit die Entwicklungskoeffizienten β_{G} in (4.33) durch Adsorption von H_2O an $\text{KCl}-(001)$ im Vergleich zu einer reinen $\text{KCl}-(001)$ Oberfläche verändert werden, kann mit den bisherigen Meßergebnissen nicht beantwortet werden.

Diese Entwicklungskoeffizienten sind aber mitbestimmend für die Übergangswahrscheinlichkeiten der einfallenden Atome in die entsprechenden Beugungsordnungen, d. h., für deren Intensität.

Einen Hinweis gibt hier vielleicht der experimentell für KCl bestimmte Welligkeitsparameter $\xi_0 = 0,76 \text{ \AA}$. In erster Näherung sollte sich ja ξ_0 aus der Differenz der Ionenradien der Oberflächenionen ergeben gemäß

$$\frac{1}{2} \xi_0 = \Delta r = r_{\text{Cl}^-} - r_{\text{K}^+} = 0,25 \text{ \AA}$$

Man erhält damit einen Wert für die Oberflächenwelligkeit von KCl, der nur etwa 33 % des experimentell bestimmten Wertes beträgt. Möglich wäre daher eine Veränderung der bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an KCl-(001) Spaltflächen wirksamen Oberflächenwelligkeit durch geordnete Adsorption von H_2O - Molekülen.

Betrachtet man schließlich noch die Abhängigkeit des gespiegelt reflektierten Strahls vom Azimutwinkel ψ bei der Streuung von atomarem Wasserstoff und atomarem Deuterium an den drei Alkalihalogenidspaltflächen LiF-(001), NaF-(001) und KCl-(001), so stellt man in dieser Reihenfolge eine zunehmende Kompliziertheit der Struktur der erhaltenen Meßkurven fest. Dies liegt erstens an immer häufiger auftretenden Übergängen in gebundene Oberflächenzustände unter Mitwirkung von Gittervektoren höherer Ordnung, zweitens an einer steigenden Anzahl von Oberflächenzuständen infolge größerer Potentialtiefe und -reichweite.

5. Versuche zur Schwingungsanregung an LiF-(001)

adsorbierter Äthanol-Moleküle

Ein einfaches Modell für die Beschreibung adsorbierter Atome oder Moleküle an Festkörperoberflächen betrachtet das Substrat als starre Wand, mit der das adsorbierte Teilchen durch eine Feder verbunden ist. Die Federkonstante ist dabei ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat. Quantenmechanisch wird dieses System als harmonischer Oszillator mit diskreten Energieniveaus E_n behandelt.⁶⁰⁻⁶²

Ein Teilchen mit geeigneter Energie und geeignetem Impuls sollte nun in der Lage sein, durch Stoß Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus dieses Oszillators zu induzieren. Dieser Prozeß soll im folgenden als Schwingungsanregung bezeichnet werden. Das anregende Teilchen erleidet dabei einen diskreten Energieverlust.

Für die Streuung von Elektronen an sauerstoffbedeckten Silizium-(111) Oberflächen konnten solche Energieverlustprozesse bereits experimentell nachgewiesen werden.^[45] Grundsätzlich sollte eine solche Anregung auch durch Stoß mit thermischen Atomen möglich sein. Dabei müssen allerdings zusätzliche Bedingungen erfüllt werden:

- a. Die anzuregende Schwingung muß in einem Energiebereich liegen, der mit thermischen Atomstrahlen zugänglich ist, dieser liegt z. B. für D_1 -Atome im Bereich zwischen 20 meV und 140 meV.
- b. Bei geladenen Teilchen, wie z. B. Elektronen, kann ein Anregungsprozeß leicht durch eine Energieanalyse der gestreuten Teilchen nachgewiesen werden. Bei neutralen Atomen oder Molekülen erfordert eine Energieanalyse nach dem Streuprozeß erheblichen experimentellen Aufwand.

Gestreute Teilchen mit Energieverlust oder -gewinn werden jedoch oft räumlich von den elastisch gestreuten Anteilen abgetrennt und dadurch identifizierbar.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Beobachtung des rein elastisch gestreuten Anteils der einfallenden Intensität in Abhängigkeit von der Einfallsenergie. Streuprozesse mit Energieverlust sollten sich hier je nach Wirkungsquerschnitt bei Erreichen der nötigen Anregungsenergie durch mehr oder weniger starken Intensitätsverlust bemerkbar machen.

In dieser Arbeit wurde nun versucht, Anregungsprozesse am Adsorbat-Substrat-System Äthanol/LiF-(001) zu beobachten und zwar durch Messen der gespiegelt reflektierten Intensität in Abhängigkeit von der Einfallsenergie eines H_1 - oder D_1 -Atomstrahls. Diese Meßmethode bot sich an, da mit einem mechanischen Geschwindigkeitsselektor die dazu nötige Variation der Teilchenenergie möglich war. Vom System Äthanol/LiF-(001) war ferner bekannt, daß die adsorbierten Äthanolmoleküle eine geordnete Struktur bilden.[17]

Bei Molekülen, wie z. B. Äthanol, müssen zwei Arten von Anregungsprozessen unterschieden werden:

1. Anregung von Schwingungen, bei denen das Molekül als Ganzes gegen die Oberfläche schwingt, sogenannte externe Anregung;
2. Anregung von Schwingungen und Rotationen einzelner Atome oder Atomgruppen innerhalb des Moleküls, sogenannte interne Anregung;
Die internen Anregungen teilt man grob in drei Gruppen ein:
 - a. Streckschwingungen; hier schwingen Atome oder Moleküle in Richtung ihrer Verbindungsgeraden.
 - b. Biegeschwingungen; hier schwingen ebenfalls Atome oder Molekülgruppen gegen- oder miteinander, jedoch in einer von diesen Atomen gebildeten Schwingungsebene.

c. Eigenschwingungen des gesamten Moleküls in sich;

Im kompliziertesten Fall erhält man eine Überlagerung verschiedener interner und externer Schwingungen. Die Anregungsenergien der externen Schwingungen können sehr unterschiedlich sein und werden pauschal durch eine Oberflächen-Debye Temperatur beschrieben. Bei physisorbierten Atomen oder Molekülen ist diese im allgemeinen Fall klein. Dementsprechend erhält man nur einen geringen elastisch gestreuten Anteil der einfallenden Intensität.

Bei chemisorbierten Atomen und Molekülen erhält man oft höhere Oberflächen-Debye Temperaturen, so z. B. bei der Streuung von ^4He und D_2 an einer 3×5 Überstruktur von Wolframkarbid auf W(110).

Bei diesem System wurde eine Oberflächen-Debye Temperatur von $T_D \approx 1200 \text{ K}$ gemessen.[30]

Solche Systeme wären natürlich besonders gut dazu geeignet, mit thermischen Atomstrahlen externe Schwingungen anzuregen. Für Chemisorption benötigt man jedoch Metall- oder zumindest Halbleiteroberflächen als Substrat. Diese konnten in der zur Verfügung stehenden Apparatur auf Grund eines Totaldrucks von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr nicht verwendet werden, da bei diesen Verhältnissen Metall- und Halbleiteroberflächen innerhalb kürzester Zeit kontaminiert werden. Damit liegen keine reproduzierbaren Verhältnisse mehr vor.

Deshalb wurde versucht, eine interne Schwingung eines Moleküls anzuregen, das auf einer Oberfläche physisorbiert ist. Ein Nachteil besteht bei dieser Art von Anregung darin, daß man immer gleichzeitig infolge der schwachen Bindung viele externe Schwingungen mit anregt, d. h., man hat nur kleine Intensitäten im gespiegelt reflektierten Strahl.

Aus Infrarotmessungen an freien Molekülen kann man sich einen Überblick über die internen Schwingungen der verschiedensten Moleküle verschaffen.

Theoretische Betrachtungen zeigen, daß die entsprechenden Schwingungsenergien durch Physisorption nicht wesentlich verändert werden. Dabei stellt man fest, daß Streckschwingungen in fast allen Fällen zu hochenergetisch sind, um mit einem thermischen H_1 - oder D_1 -Atomstrahl angeregt werden zu können.

Die Energien von Biegeschwingungen sind um eine Zehnerpotenz kleiner als diejenigen von Streckschwingungen. Die Energie der Eigenschwingungen eines Moleküls hängen sehr von dem speziellen Aufbau dieses Moleküls ab und variieren über einen großen Energiebereich.

Im Äthanolmolekül gibt es nun eine interne Schwingung mit Energie $E_{\text{vib}} = 53,7 \text{ meV}$, die im experimentell zur Verfügung stehenden Energiebereich lag. Dieser Schwingungsenergie entsprach eine Schwingung der C-C-O - Gruppe im Äthanolmolekül. Es wurde nun versucht, diese durch Atomstoß anzuregen.

Damit Äthanol an LiF-(001) adsorbiert, muß die Oberfläche auf eine Temperatur kleiner als $T_{\text{ST}} = 157 \text{ K}$ abgekühlt werden. Bei den Experimenten erwies sich dabei anfangs eine gleichzeitig einsetzende Adsorption von Wasser aus dem Restgas störend.

Heizt man jedoch die LiF-(001) Oberfläche nicht wie üblich nur 2 bis 3 h, sondern mindestens 15 h lang bei 750 K aus, so zeigt sich, daß unter gleichen Bedingungen keine nennenswerte Adsorption von H_2O mehr auftritt. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten konnte mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie geklärt werden. Dabei zeigte sich, daß durch längeres Ausheizen bei hohen Temperaturen der größte Teil der sogenannten active sites entfernt wird. Diese active sites spielen aber gerade eine entscheidende Rolle bei der Adsorption. Woher findet sich in [52,63] .

LiF-(001) Oberflächen, die keine nennenswerte H_2O - Adsorption mehr zeigen, werden im folgenden als "versiegelt" bezeichnet.

H_2O adsorbiert auf LiF-(001) ungeordnet, wie aus Messungen mit einem 4He -Atomstrahl bekannt ist.

Daher konnte der Versiegelungseffekt auch mit dem H_1 -Atomstrahl nachgewiesen werden.

Beobachtet man die Temperaturabhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität bei einer nur 3 h lang auf 750 K ausgeheizten Streufläche, so erhält man bei Erreichen einer Streuflächentemperatur von 157 K ein deutliches Absinken der Intensität, hervorgerufen durch stark einsetzende H_2O -Adsorption aus dem Restgas. Versiegelte LiF-(001) Streuflächen zeigen diesen Effekt nicht. (Fig. 36)

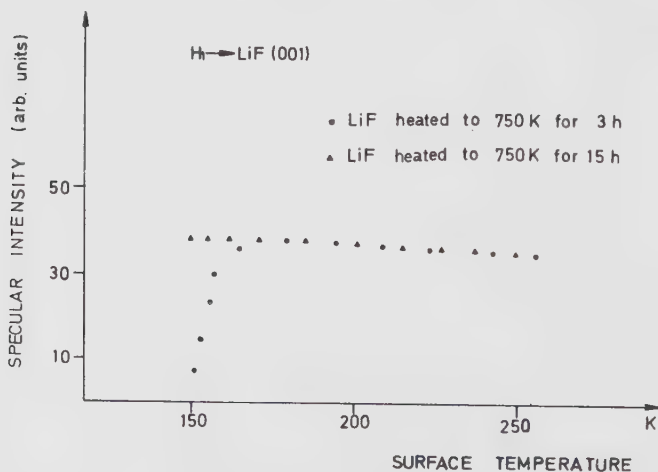


Fig. 36 Abhängigkeit der an einer LiF-(001) Spaltfläche gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität von der Oberflächentemperatur T_{SF} für zwei unterschiedlich lang ausgeheizte Spaltflächen; 3 h bei 750 K, 15 h bei 750 K. Die bei einer Kurve einsetzende Intensitätsabnahme bei Erreichen einer Oberflächentemperatur von 157 K entsteht durch H_2O -Adsorption aus dem Restgas. Einfallswinkel $\theta_i = 20^\circ$; Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$; einfallende H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1,25 \text{ \AA}$

Eine versiegelte LiF-(001) Streufläche wurde nun auf die Temperatur $T_{\text{GF}} = 155 \text{ K}$ abgekühlt und danach 15 s lang einem Äthanolpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ Torr ausgesetzt, gemessen als Druckanstieg in der Streukammer. Wegen der gewählten Anordnung des Gaseinlaßsystems relativ zur Streufläche kann daraus nur angegeben werden, daß die tatsächlich auf die Streufläche auftretende Äthanoldosis sicher größer war.

Beobachtet man bei diesem Gaseinlaß die gespiegelt reflektierte H_1 -Intensität, so erhält man infolge einsetzender Äthanoladsorption eine deutliche Intensitätsabnahme. Durch mehrmaligen Äthanoleinlaß wurde erreicht, daß der gespiegelt reflektierte Strahl im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Da aus den ^4He -Messungen bekannt ist, daß nur eine Monolage Äthanol auf LiF-(001) adsorbiert, bedeutet dies, daß bei allen nachfolgend beschriebenen Messungen nur ein Teil der LiF-(001) Oberfläche mit Äthanol bedeckt war.

Der Bedeckungsgrad konnte durch zusätzlichen Äthanol-einlaß vergrößert werden.

Wird Äthanol an einer zu kalten LiF-(001) Streufläche adsorbiert, so kommt es nicht zur Ausbildung einer optimal geordneten Adsorptionsschicht, da die Äthanolmoleküle sich auf der Oberfläche aus energetischen Gründen nicht durch Platzwechsel umordnen können. Erst durch langsames Erhöhen der Streuflächentemperatur wird dann Oberflächendiffusion der adsorbierten Äthanolmoleküle möglich. Dadurch können sie nun eine geordnetere Struktur ausbilden. Ist ein Zustand höherer Ordnung erreicht, so kann dieser durch schnelles Abkühlen eingefroren werden.

Auf diese Weise kann die von einer adsorbierten Schicht elastisch gestreute Intensität vergrößert werden.

Fig. 37 zeigt nun die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität von der Oberflächentemperatur bei der Streuung an einer mit Äthanol teilweise bedeckten LiF-(001) Oberfläche. Einfallswinkel $\theta_i = 20^\circ$, einfallende H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1,25 \text{ \AA}$.

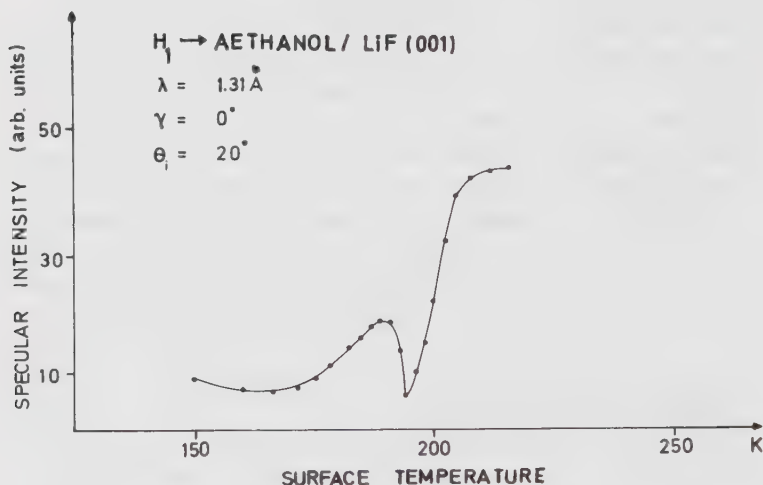


Fig. 37 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität von der Oberflächentemperatur bei der Streuung an einer mit Äthanol teilweise bedeckten LiF-(001) Spaltfläche; Einfallswinkel $\theta_i = 20^\circ$, H_1 -Atome mit Wellenlänge $\lambda = 1,25 \text{ \AA}$

Ausgehend von tiefen Temperaturen erhält man zuerst ein langsames Absinken der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität, hervorgerufen durch Änderung des wirksamen Debye-Waller-Faktors infolge der Temperaturerhöhung.

Bei der Temperatur $T_{SF} = 191 \text{ K}$ durchläuft die gespiegelt reflektierte H_1 -Intensität ein Maximum und nimmt bei noch höheren Streuflächentemperaturen wieder ab.

Der anschließend steile Anstieg in der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität bei der Streuflächentemperatur $T_{SF} = 197$ K wird durch die Desorption der Äthanolmoleküle von der LiF-(001) Oberfläche bewirkt.

Für das Auftreten des beobachteten Zwischenmaximums bei $T_{SF} = 191$ K gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- a. Infolge der höheren Oberflächentemperatur wird eine Diffusion der adsorbierten Äthanolmoleküle möglich, derart, daß sie eine geordnetere Struktur ausbilden können. Dies wäre gleichbedeutend mit einer höheren elastisch gestreuten H_1 -Intensität in Spiegelrichtung an der Äthanolsschicht.

Wird die Temperatur nun weiter erhöht, so wird durch die noch leichter mögliche Diffusion die vorher aufgebaute Ordnung wieder zerstört. Außerdem nimmt die gestreute Intensität infolge Temperaturerhöhung entsprechend dem wirksamen Debye-Waller-Faktor ab.

- b. Die Äthanolmoleküle sind bei tiefen Temperaturen statistisch auf der Oberfläche verteilt. Erhöht man nun die Oberflächentemperatur, so bilden sie mittels Diffusion kleine Inseln auf der LiF-(001) Oberfläche. Diese sind nicht notwendigerweise geordnet. Dafür werden jedoch größere Bereiche der LiF-(001) Spaltfläche frei von Bedeckung. Dies würde eine Erhöhung der gespiegelt reflektierten Intensität, herrührend von unbedeckten Gebieten der LiF-(001) Spaltfläche, ergeben.

Bei weiterer Temperaturerhöhung würde die Inselstruktur der adsorbierten Äthanolmoleküle wieder durch erhöhte Diffusion kurz vor der Desorption zerstört.

Damit wären wieder größere Bereiche der LiF-(001) Oberfläche gestört. Dementsprechend erhält man eine geringer gestreute H_1 -Intensität in Spiegelrichtung.

Welcher dieser beiden Vorgänge nun tatsächlich beobachtet wurde, konnte mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Mitteln nicht eindeutig geklärt werden.

Versuche, das beobachtete Maximum in der gestreuten Intensität bei einer Oberflächentemperatur von 191 K zu stabilisieren, erwiesen sich als äußerst kompliziert. Das Problem lag dabei in der Stabilisierung der Oberflächentemperatur auf 1-2 K genau im Temperaturbereich von 189-192 K. Bei der gegebenen Apparatur war dies nur durch gleichzeitiges Heizen und Kühlen der Streufläche möglich. Dabei wurde die Streufläche meistens im Laufe der Zeit zu warm, so daß die Äthanolmoleküle desorbierten.

Wurde die Heizleistung herabgesetzt, so bildete sich das Maximum wegen zu tiefer Streuflächentemperatur entweder gar nicht oder nur unvollständig aus.

Aus diesem Grunde wurde Äthanol zuerst bei 150 K adsorbiert, danach die Streufläche bis etwa 191 K hochgeheizt und sofort wieder auf $T_{SF} = 150$ K abgekühlt. Damit könnte die elastisch gestreute Intensität etwas gesteigert werden. Alle nachfolgend beschriebenen Experimente wurden an einem so behandelten Äthanol/LiF-(001) System durchgeführt.

Bei den Experimenten zur Schwingungsanregung wurde der Deuteriumatomstrahl verwendet, da seine Intensität im benötigten Energiebereich 40 meV - 80 meV größer als bei H_1 war. Ferner hat D_1 die doppelte Masse wie H_1 , so daß mit D_1 ein größerer Impulsübertrag möglich ist. Als Einfallswinkel wurde $\theta_i = 20^\circ$ gewählt.

Hier war noch eine relativ hohe gespiegelt reflektierte D_1 -Intensität vorhanden. Ferner konnte man bei diesem Winkel sicher sein, daß keine selektive Adsorption an noch freien Teilen der LiF-(001) Oberfläche oder auch an größeren geordneten Äthanolbereichen auftritt. Die dadurch hervorgerufenen Minima könnten sonst eine Schwingungsanregung vortäuschen.

Eine versiegelte LiF-(001) Spaltfläche wurde nun auf 150 K gekühlt. Zum Vergleich mit den Äthanolmessungen wurde für $\gamma = 0^\circ$ die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität von der Einfallsenergie bestimmt. Danach wurde diese Messung an unterschiedlich stark mit Äthanol bedeckten LiF-(001) Spaltflächen wiederholt. Ein Maß für die absolute Bedeckung der LiF-(001) Streufläche kann nicht gegeben werden, lediglich die Zeitdauer, der sie einem bestimmten Äthanolpartialdruck ausgesetzt war. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 38 wiedergegeben.

Die in Fig. 38 dargestellten Ergebnisse zeigen keine merklichen Intensitätsverluste, die bei bestimmten Einfallsennergien einsetzen würden. Es gibt also keine meßbaren Hinweise auf Anregungsprozesse.

Auffallend ist lediglich, daß mit zunehmender Äthanolbedeckung der LiF-(001) Oberfläche energiereichere D_1 -Atome relativ gesehen in größerer Anzahl gestreut werden als an einer reinen LiF-(001) Oberfläche. Ein Grund hierfür könnte die mit zunehmender Bedeckung sich stark ändernde Teilchenmasse der Oberflächenstreucentren sein. Entsprechend Gleichung (4.17) wird dadurch der Debye-Waller-Faktor beeinflusst. Dieser beschreibt aber gerade den elastisch gestreuten Anteil der einfallenden Intensität.

Bei dem System Äthanol/LiF-(001) konnte also kein Anregungsprozeß experimentell nachgewiesen werden. Dies kann eine Folge des möglicherweise zu geringen Wirkungsquerschnitts für die Anregung mit D_1 -Atomen gewesen sein. Denkbar wäre auch, daß einige Schwingungsformen des freien Moleküls nach Adsorption durch sterische Hinderung nur schlecht oder überhaupt nicht mehr ausgebildet sind. Dazu gehören sicher auch Schwingungen, die aus der Molekülebene herausführen, z. B. Biegeschwingungen und Rotationen.

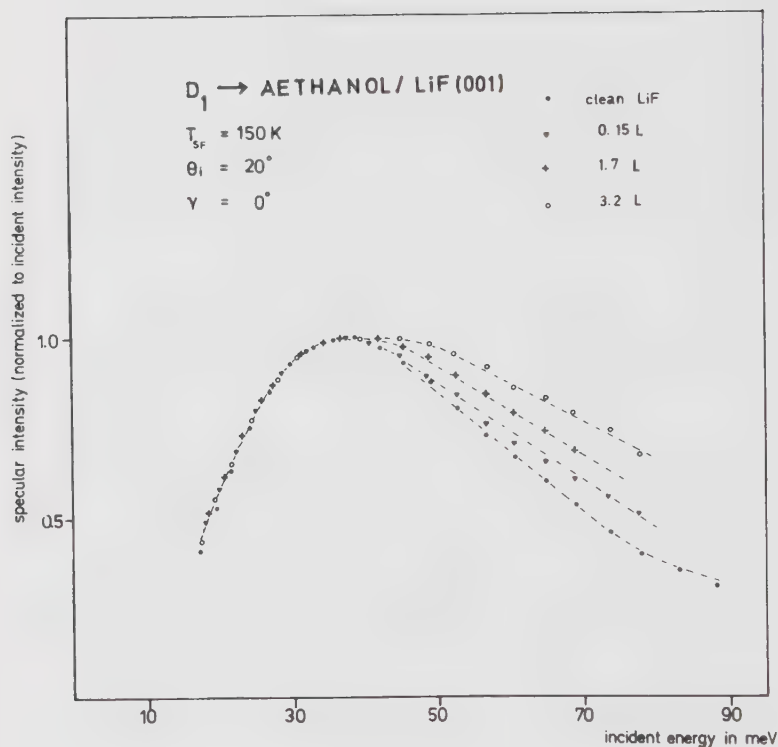


Fig. 38 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten D_1 -Intensität von der Einfallsenergie bei der Streuung eines D_1 -Atomstrahls an einer reinen LiF-(001) Oberfläche und an verschieden stark mit Äthanol bedeckten LiF-(001) Oberflächen. Die angebotene Äthanol-dosis ist in Langmuir angegeben. Einfallswinkel $\theta_i = 20^\circ$; Streuflächentemperatur $T_{SF} = 150$ K. Alle Kurven sind zum besseren Vergleich auf eins normiert.

6. Streuung von atomarem Wasserstoff an KBr-(001)

Im Hinblick auf zukünftige Streuexperimente mit atomarem Wasserstoff und atomarem Deuterium an bisher noch nicht untersuchten Alkalihalogenid Spaltflächen sollte noch grob geklärt werden, inwieweit sich KBr als diesbezügliche Streufläche eignet. Deshalb wurden Streuexperimente mit atomarem Wasserstoff an KBr-(001) Spaltflächen unternommen.

6.1 Präparation der KBr-(001) Streufläche

Die Präparation der KBr-Streuflächen erfolgte in derselben Art und Weise wie sie in Kapitel 4.1 für KCl beschrieben ist. Die Ausheiztemperatur wurde auf 520 K herabgesetzt, da KBr bei einer Temperatur von 610 K bereits einen Dampfdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr besitzt. KBr ist schlechter spaltbar als KCl, da es verhältnismäßig weich ist.

6.2 Oberflächenparameter und Streugeometrie

KBr kristallisiert im Kochsalzgitter und spaltet bevorzugt parallel zur (001)-Ebene. Als Spaltfläche erhält man im Idealfall das in Fig. 39 schematisch dargestellte quadratische Oberflächengitter von K^+ -Ionen und Br^- -Ionen.

Die Streugeometrie ist die gleiche wie die in Fig. 7 für die Streuung von atomarem Wasserstoff an KCl-(001) darstellte.

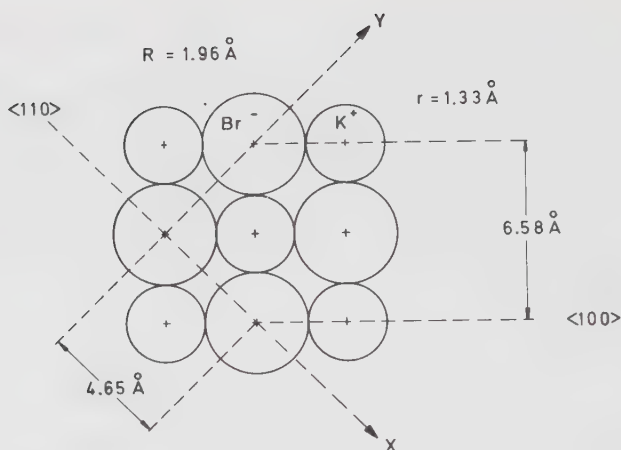


Fig. 39 Schematische Darstellung der KBr-(001) Oberfläche; Ionenradien nach Goldschmidt[51]

6.3 Einfluß von Oberflächenstufen auf die Form des gespiegelt reflektierten Strahls

Wird atomarer Wasserstoff an KBr-(001) Spaltflächen gestreut, so erhält man wie bei allen anderen bisher mit H_1 untersuchten Alkalihalogeniden einen gut ausgeprägten gespiegelt reflektierten Strahl.

Die Intensität in Spiegelrichtung betrug bei H_1 bei $T_{\text{SF}} = 300 \text{ K}$ maximal zwei Prozent der einfallenden Intensität. Durch Abkühlen der Streufläche auf 150 K konnte sie um einen Faktor drei auf annähernd sechs Prozent gesteigert werden. Aus Intensitätsgründen wurden daher alle Experimente an KBr bei einer Streuflächentemperatur von 150 K durchgeführt.

Erstmals wurde bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an KBr-(001) Spaltflächen beobachtet, daß die Form des gespiegelt reflektierten Strahls nicht mit der des einfallenden Atomstrahls identisch ist, sondern vom Einfallswinkel θ_i und der Wellenlänge λ der einfallenden Atome abhängt.

(Fig. 40 und Fig. 41)

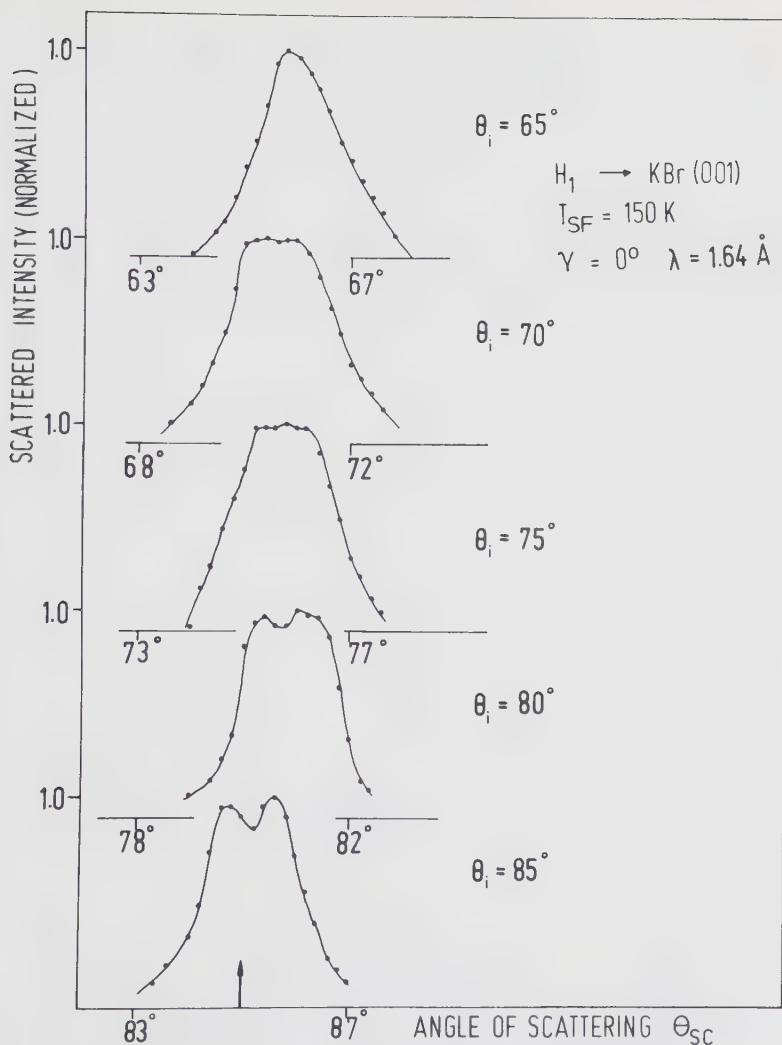


Fig. 40 Experimentell gemessene Strahlprofile des gespiegelt reflektierten Strahls für verschiedene Einfallswinkel θ_i bei der Streuung von H_1 an KBr-(001). Wellenlänge $\lambda = 1,64 \text{ \AA}$; Streuflächentemperatur $T_{SF}=150 \text{ K}$; Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$

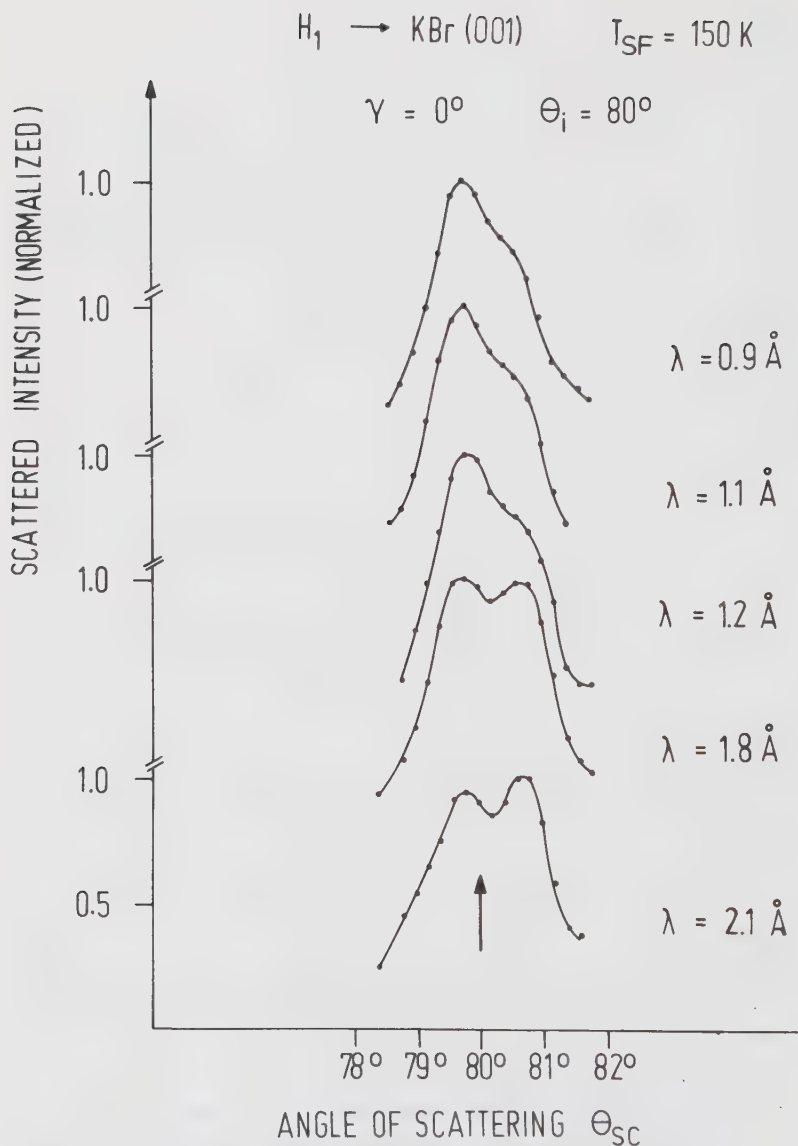


Fig. 41 Experimentell gemessene Strahlprofile des gespiegelt reflektierten Strahls für verschiedene Wellenlängen bei der Streuung von H_1 an KBr-(001). Einfallswinkel $\theta_i = 80^\circ$; Streuflächentemperatur $T_{\text{SF}} = 150 \text{ K}$; Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$

Fig. 40 zeigt experimentell gemessene Strahlprofile für $H_1 \rightarrow KBr-(001)$ bei fester Wellenlänge $\lambda = 1,64 \text{ \AA}$ für verschiedene Einfallswinkel θ_i zwischen $\theta_i = 85^\circ$ und $\theta_i = 60^\circ$. Die Strahlprofile sind zum besseren Vergleich jeweils auf eins normiert.

Fig. 41 zeigt experimentell gemessene Strahlprofile für $H_1 \rightarrow KBr-(001)$ bei festem Einfallswinkel $\theta_i = 80^\circ$ für verschiedene Wellenlängen λ zwischen $\lambda = 2,1 \text{ \AA}$ und $\lambda = 0,9 \text{ \AA}$. Die Strahlprofile sind ebenfalls auf eins normiert.

Untersucht man mehrere KBr-(001) Spaltflächen unter sonst gleichen Bedingungen, so tritt nur bei manchen Spaltflächen diese Abweichung auf. Es handelt sich also wahrscheinlich um ein Phänomen, das im Zusammenhang mit der Erzeugung der einzelnen Spaltflächen steht.

Ein einfaches Modell zur Erklärung dieses Effektes nimmt eine Stufenbildung an der Oberfläche beim Spaltprozeß an. Im Vergleich zu den früher schon untersuchten Alkalihalogeniden LiF und NaF, bei denen dieser Effekt nicht beobachtet werden konnte, ist bei KBr die Ausbildung von Stufen infolge der schlechteren Spaltbarkeit von KBr wesentlich wahrscheinlicher.

Dieses sogenannte Ein-Stufen-Modell soll nun im folgenden erläutert werden.

Eine ideale Oberfläche besteht aus Atomen, die in einem durch fundamentale Gittervektoren $\underline{a}$ und $\underline{b}$ aufgespannten Translationsgitter regelmäßig und periodisch angeordnet sind. Hierbei ist noch zwischen dem mathematisch abstrakten Begriff Translationsgitter und der Oberflächenstruktur zu unterscheiden.

Die Oberflächenstruktur wird dadurch aufgebaut, daß jeder Gitterpunkt durch eine Basis von Atomen völlig gleichartig besetzt wird. Es gilt also

$$\text{Gitter} + \text{Basis} = \text{Oberflächenstruktur} \quad (6.1)$$

Der Zusammenhang (6.1) ist in Fig. 42 für den Fall einer Basis aus zwei verschiedenen Atomen schematisch dargestellt.

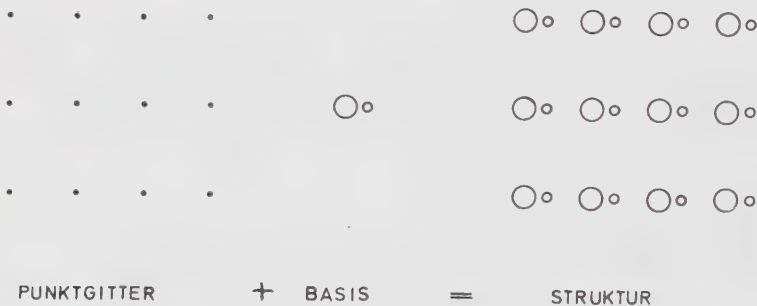


Fig. 42 Entstehung einer Oberflächenstruktur aus Gitter und Basis für den Fall einer Basis aus zwei verschiedenen Atomen

Sind die Gittervektoren $\underline{a}$ und $\underline{b}$ sowie die Basis bekannt, so kann die Lage jedes Atoms einer durch $\underline{a}$ und $\underline{b}$ und dieser Basis gebildeten Oberflächenstruktur beschrieben werden durch einen Vektor $\underline{r}$ mit

$$\underline{r} = \underline{r}_{m,n} + \underline{r}_{k,l} \quad (6.2)$$

Dabei ist

$$\underline{r}_{m,n} = m \underline{a} + n \underline{b} \quad \text{mit } m, n \in \mathbb{Z} \quad (6.3)$$

ein Gittervektor und

$$\underline{r}_{k,l} = k \underline{a} + l \underline{b} \quad \text{mit } k, l \leq 1 \quad (6.4)$$

ein Basisvektor.

Mit Hilfe einer einfachen kinematischen Streutheorie erhält man die von dieser Oberfläche gestreute Intensität I zu

$$I = |\Psi|^2 \quad (6.5)$$

mit

$$\Psi = \sum_{m,n} e^{i \Delta \underline{k} \cdot \underline{r}_{m,n}} \sum_{k,l} f_{k,l}(\theta_i, E) e^{i \Delta \underline{k} \cdot \underline{r}_{k,l}} \quad (6.6)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_G \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_F$

Hierin bedeutet $\Delta \underline{k} = \underline{k}_0 - \underline{k}$ die Differenz zwischen einfallendem Wellenvektor $\underline{k}_0$ und gestreutem Wellenvektor $\underline{k}$. θ_i ist der Einfallswinkel, E die Energie der einfallenden Teilchen.

Der Faktor $f_{k,l}(\theta_i, E)$ heißt atomarer Streufaktor. Er ist ein Maß für das Streuvermögen der einzelnen Basisatome und von Einfallswinkel und Einfallsenegie abhängig.

Der Anteil G von Ψ wird als Gitterfaktor, der Anteil F als Strukturamplitude bezeichnet. Durch G wird die Lage, durch F die relative Intensität der bei der Streuung an dieser Oberfläche auftretenden Beugungsmaxima beschrieben. Treten nun Störungen an der Oberfläche auf, z. B. durch Ausbildung von Stufen, so wird dadurch der Gitterfaktor G und damit auch die gestreute Intensität verändert.

Als Beispiel soll eine durch die fundamentalen Gittervektoren $\underline{a}$ und $\underline{b}$ aufgespannte Oberfläche betrachtet werden. In Richtung von $\underline{a}$ sollen sich N Atome, in Richtung von $\underline{b}$ M Atome derselben Sorte befinden. Parallel zu $\underline{a}$ genau in der Mitte, d. h. beim Atom $\frac{M}{2}$, liege eine Stufe, beschrieben durch den Stufenvektor $\underline{d}$ (Fig. 43).

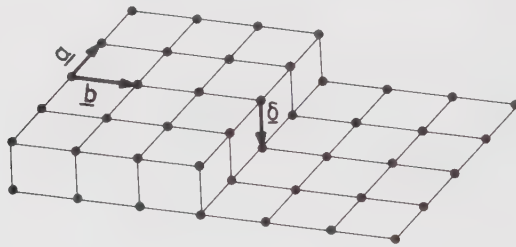


Fig. 43 Schematische Darstellung einer Oberflächenstufe parallel zum Gittervektor $\underline{a}$. Die Stufe wird durch den Stufenvektor $\underline{d}$ beschrieben.

Für diesen einfachen Spezialfall läßt sich die gestreute Intensität leicht berechnen. Die Streuamplitude kann hierbei gleich eins gesetzt werden, denn es handelt sich voraussetzungsgemäß um gleichartige Atome, die auf den Gitterplätzen sitzen. Die Basis besteht daher nur aus einem Atom, der Basisvektor ist identisch mit dem Nullvektor.

Es genügt also im folgenden den Gittervektor zu betrachten. Dieser wird in zwei Anteile zerlegt:

$$\begin{aligned}
 C &= \sum_{n_1 n_2} e^{i (n_1 \underline{k} \cdot \underline{a} + n_2 \underline{k} \cdot \underline{b})} = \\
 &= \sum_{n_1} e^{i n_1 \underline{k} \cdot \underline{a}} \sum_{n_2} e^{i n_2 \underline{k} \cdot \underline{b}} \quad (6.7) \\
 &\quad n_1 n_2
 \end{aligned}$$

Mathematisch gilt allgemein der große Umordnungssatz:

$$\sum_{\nu, \mu = 1}^{\infty} (a_{\nu} \cdot b_{\mu}) = \left(\sum_{\nu = 1}^{\infty} a_{\nu} \right) \cdot \left(\sum_{\mu = 1}^{\infty} b_{\mu} \right) \quad (6.8)$$

Wird (6.8) auf (6.7) angewandt, so erhält man

$$\begin{aligned} G &= \sum_{n_1} e^{i n_1 \Delta \underline{k} \cdot \underline{a}} \sum_{n_2} e^{i n_2 \Delta \underline{k} \cdot \underline{b}} = \\ &= G_a \cdot G_b \end{aligned} \quad (6.9)$$

Nun werden G_a und G_b getrennt berechnet.

In Richtung $\underline{a}$ befinden sich N Atome, damit

$$G_a = \sum_{n_1 = 0}^{N-1} e^{i n_1 \Delta \underline{k} \cdot \underline{a}} \quad (6.10)$$

In Richtung $\underline{b}$ befinden sich M Atome, ferner tritt beim Atom $\frac{M}{2}$ die Stufe auf.

G_b wird daher in zwei Anteile zerlegt, ein Anteil rührt von Atomen vor der Stufe, ein Anteil von Atomen nach der Stufe her.

$$\begin{aligned}
 G_b &= \sum_{n_2=0}^{\frac{M}{2}-1} e^{i n_2 \Delta \underline{k} \cdot \underline{b}} + \sum_{n_2=\frac{M}{2}}^{M-1} e^{i \Delta \underline{k} \cdot (n_2 \underline{b} + \underline{\delta})} = \\
 &= \sum_{n_2=0}^{\frac{M}{2}-1} e^{i n_2 \Delta \underline{k} \cdot \underline{b}} \left(1 + e^{i (\Delta \underline{k} \cdot \underline{\delta} + \frac{M}{2} \Delta \underline{k} \cdot \underline{b})} \right) = \\
 &= G'_b (1 + e^{i\beta}) \quad (6.11)
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } G'_b = \sum_{n_2=0}^{\frac{M}{2}-1} e^{i n_2 \Delta \underline{k} \cdot \underline{b}} \quad (6.12)$$

$$\text{und } \beta = \Delta \underline{k} \cdot \underline{\delta} + \frac{M}{2} \Delta \underline{k} \cdot \underline{b} \quad (6.13)$$

Als Gesamtgitterfaktor erhält man damit

$$G = G_a G'_b (1 + e^{i\beta}) \quad (6.14)$$

Aus (6.5), (6.6) und (6.14) ergibt sich die gestreute Intensität I zu

$$\begin{aligned}
 I &\propto \left| G_a G'_b (1 + e^{i\beta}) \right|^2 = \\
 &= G' (1 + \cos \beta) \quad (6.15)
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } G' = 2 \left| G_a \right|^2 \cdot \left| G'_b \right|^2 \quad (6.16)$$

Einsetzen von (6.13) in (6.15) ergibt

$$I = I_0' \left(1 + \cos \left(\frac{M}{2} \Delta \underline{k} \cdot \underline{b} + \Delta \underline{k} \cdot \underline{d} \right) \right) \quad (6.17)$$

Der Einfluß der Stufe auf die gestreute Intensität I macht sich im wesentlichen durch einen Faktor

$$T = 1 + \cos \left(\frac{M}{2} \Delta \underline{k} \cdot \underline{b} + \Delta \underline{k} \cdot \underline{d} \right) \quad (6.18)$$

bemerkbar. T wird im folgenden als Modulationsfunktion bezeichnet.

Läßt man vorerst den Einfluß der Stufe außer Betracht, so erhält man nach (6.6) Maxima in der gestreuten Intensität für alle Fälle, in denen das Produkt $\Delta \underline{k} \cdot \underline{a}$ bzw. $\Delta \underline{k} \cdot \underline{b}$ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ergibt, d. h. für

$$\Delta \underline{k} \cdot \underline{a} = 2 \pi s \quad (6.19)$$

und

$$\Delta \underline{k} \cdot \underline{b} = 2 \pi t \quad (6.20)$$

mit $s, t = 0, 1, 2, \dots$

(6.19) und (6.20) stellen gerade die Laueschen Gleichungen für die Beugung an einem zweidimensionalen Gitter dar.

Für den Fall des gespiegelt reflektierten Strahles ist $s = t = 0$ zu setzen. Damit erhält man aus (6.18) für die gespiegelt reflektierte Intensität I_{sp} unter Berücksichtigung der Stufe

$$I_{sp} = K \left(1 + \cos \Delta \underline{k} \cdot \underline{d} \right) \quad (6.21)$$

Die Konstante K erhält man aus dem Beitrag der Gitterfaktoren G_a und G_b' zur gespiegelt reflektierten Intensität I_{sp} .

Mit

$$\underline{k}_0 = \begin{pmatrix} k_0 \sin \theta_i \\ -k_0 \cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

$$\underline{k} = \begin{pmatrix} k_0 \sin \theta_i \\ k_0 \cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (6.23)$$

und $\underline{d} = \begin{pmatrix} 0 \\ d \end{pmatrix}$ erhält man (6.24)

$$I_{sp} = K \left[1 + \cos (2 k_0 d \cos \theta_i) \right] \quad (6.25)$$

θ_i = Einfallswinkel
 d = Stufenhöhe

Als Modulationsfunktion T ergibt sich für den betrachteten Spezialfall damit

$$T = 1 + \cos (2 k_0 d \cos \theta_i) \quad (6.26)$$

Für einen exakt monoenergetischen Atomstrahl ohne Winkeldivergenz wäre T eine Konstante.

Infolge der immer vorhandenen endlichen Winkel- und Energiedivergenz des einfallenden Atomstrahls wird nun als Folge der Oberflächenstufe die gespiegelt reflektierte Intensität mit T entsprechend (6.21) moduliert.

Betrachtet man nur die Winkelverbreiterung $\Delta \theta_i$ des einfallenden Atomstrahls, so wird T eine Funktion des Einfallswinkels θ_i , wobei θ_i im Bereich $\theta_i \pm \Delta \theta_i$ variiert.

$\Delta \theta_i$ kann unter den gegebenen experimentellen Bedingungen mit $\Delta \theta_i = 0,17^\circ$ angesetzt werden.

Im Extremfall kann dadurch eine Aufspaltung des gespiegelt reflektierten Strahls erfolgen, nämlich dann, wenn die Modulationsfunktion T innerhalb des Winkelbereichs $\theta_i \pm \Delta \theta_i$ für einen bestimmten Einfallswinkel θ_{i_0} gerade Null wird.

Dieser Fall tritt ein, wenn gilt

$$\cos (2 k_0 d \cos \theta_{i_0}) = - 1 \quad (6.27)$$

gleichbedeutend mit

$$2 k_0 d \cos \theta_{i_0} = \pi (2 l + 1) \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots$$

(6.28)

Aus (6.28) erhält man sofort

$$\cos \theta_{i_0} = \frac{\lambda}{4 d} (2 l + 1) \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots$$

(6.29)

Gleichung (6.29) ist identisch mit der Braggbedingung für Auslöschung.

In Fig. 44 ist nun an verschiedenen Beispielen dargestellt, wie das Profil des gespiegelt reflektierten Strahls durch Modulation infolge einer Oberflächenstufe entsprechend Gleichung (6.21) verändert wird.

Für die Rechnung wurde dabei eine Stufenhöhe von $d = 3,29 \text{ \AA}$ angenommen. Das entspricht gerade einer monotonen Stufe. Als Winkeldivergenz wurde $\Delta \theta_i = 0,17^\circ$ verwendet, entsprechend dem Öffnungswinkel $\alpha = 0,35^\circ$ des einfallenden Atomstrahls. In einem Beispiel wurde auch mit einer Doppelstufe gerechnet. Die Strahlprofile sind wieder jeweils auf eins normiert.

Es kann natürlich nicht erwartet werden, daß mit dem Ein-Stufen-Modell bereits die experimentell gemessenen Strahlprofile exakt beschrieben werden können.

Eine Verbesserung des Ein-Stufen-Modells würde mehrere Stufen unterschiedlicher Höhe, Breite und Lage berücksichtigen.

Auf diese Möglichkeit wurde jedoch verzichtet, da unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine Aussagen über die dazu nötigen Parameter Stufenhäufigkeit, Stufenbreite und Stufenhöhe erhalten werden können.

Ferner könnte noch zusätzlich die Energieunschärfe des einfallenden Atomstrahls mit in die Berechnungen einbezogen werden. Wie man jedoch auch ohne quantitative Übereinstimmung von gemessenen und nach dem Ein-Stufen-Modell berechneten Strahlprofilen feststellt, können unterschiedliche Strahlprofile des gespiegelt reflektierten Strahls, sowie deren Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ_i und der Wellenlänge λ der einfallenden Atome, mit Oberflächenstufen erklärt werden.

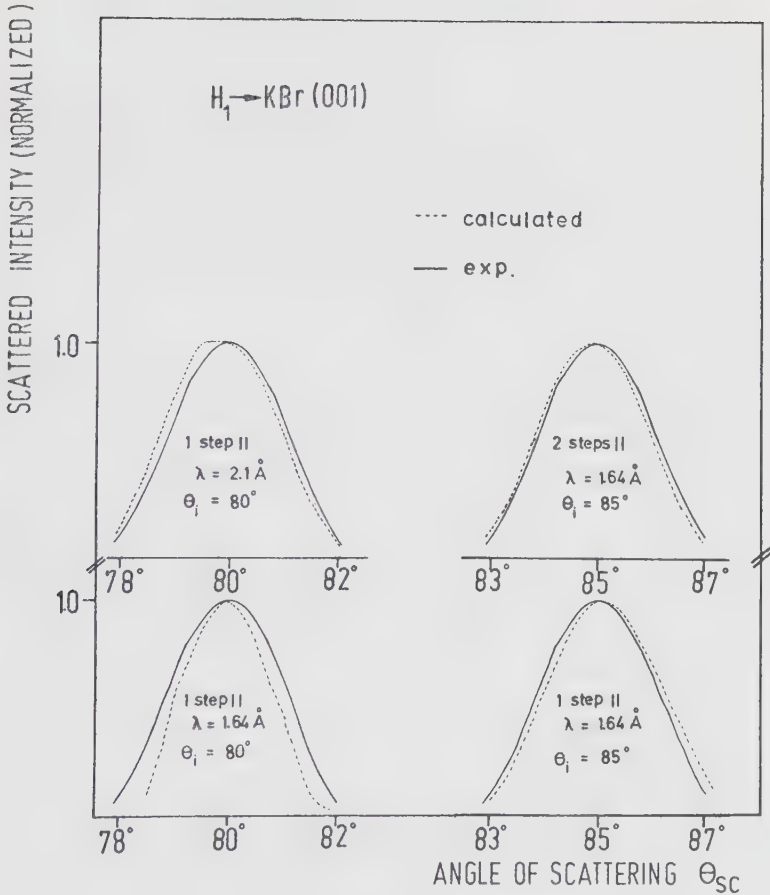


Fig. 44 Nach dem Ein-Stufen-Modell berechnete Strahlprofile des gespiegelt reflektierten Strahls für verschiedene Einfallsbedingungen und Stufenhöhen. Zum besseren Vergleich ist jeweils das experimentell gemessene Strahlprofil des einfallenden Atomstrahls mit angegeben. Ohne Stufen wäre die Form von einfallendem und gespiegelt reflektiertem Strahl identisch. Die Strahlprofile sind jeweils auf eins normiert.

6.4 Selektive Adsorption an KBr-(001)

Mißt man bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an einer KBr-(001) Spaltfläche die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ für verschiedene Einfallswinkel θ_1 , so erhält man die in Fig. 45 dargestellten Ergebnisse. Bei den Messungen wurde aus Intensitätsgründen ein H_1 -Maxwellstrahl verwendet.

Charakteristisch sind ähnlich wie bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an KCl-(001) zwei in geringem Abstand symmetrisch zu $\gamma = -45^\circ$ liegende Minima. Von $\gamma = 0^\circ$ aus in Richtung auf $\gamma = -45^\circ$ hin durchläuft die gespiegelt reflektierte Intensität ein breites Minimum, das sich mit kleiner werdendem Einfallswinkel zu $\gamma = 0^\circ$ hin verschiebt. Dieses Minimum kommt vermutlich durch eine Vielzahl nicht aufgelöster einzelner Minima zustande.

Eine eindeutige Zuordnung von Minima zu bestimmten Oberflächenbindungszuständen war mit diesen Messungen nicht möglich.

Dazu wären umfangreiche Meßreihen mit einem geschwindigkeitsselektiertem Atomstrahl nötig, die aber nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden sollten.

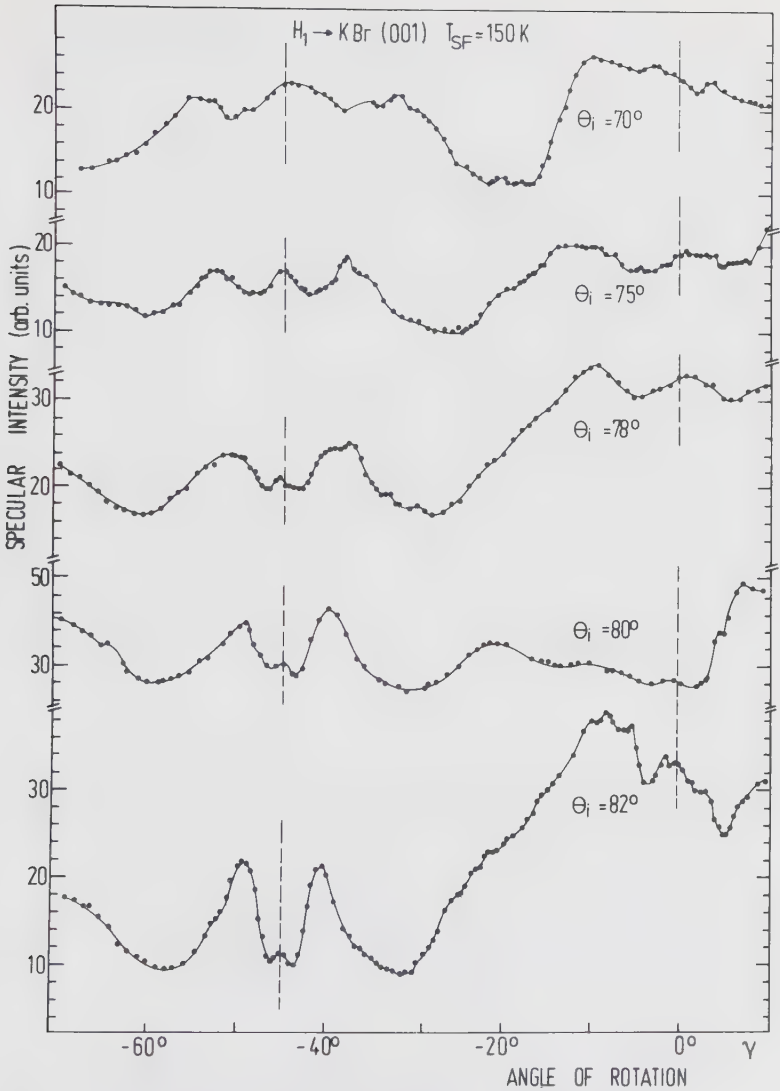


Fig. 45 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ bei der Streuung von H_1 an einer KBr-(001) Spaltfläche für Einfallswinkel θ_i zwischen $\theta_i = 85^\circ$ und $\theta_i = 65^\circ$; Streuflächentemperatur $T_{\text{SF}} = 150 \text{ K}$

A.I. Oberflächenausdehnungskoeffizient von LiF-(001)

Streut man atomaren Wasserstoff an NaF-(001) Spaltflächen und beobachtet die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten Intensität vom Azimutwinkel γ , so erhält man unter bestimmten Einfallsbedingungen Minima, hervorgerufen durch selektive Adsorption.

Erhöht man nun die Streuflächentemperatur ohne sonstige Änderungen, so erweist sich die Lage einiger Minima als temperaturabhängig. Dieser Effekt konnte mit der Annahme einer thermischen Oberflächenausdehnung in der Oberflächenebene erklärt werden.

Interessant war dabei, daß der experimentell bestimmte Oberflächen-Ausdehnungskoeffizient α_{SF} bei einer Streuflächentemperatur $T_{SF} = 620$ K bereits annähernd den doppelten Wert des entsprechenden Volumenausdehnungskoeffizienten α_p besitzt. Durch die neue Streuflächenkühlung war es nun möglich, auch für LiF-(001) diesen Effekt über einen größeren Temperaturbereich hinweg zu vermessen.

Bestimmt man nun für das Gas-Oberflächensystem $H_1/LiF-(001)$ die Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität vom Azimutwinkel γ bei verschiedenen Oberflächentemperaturen unter sonst gleichen Bedingungen, so erhält man eine temperaturabhängige Verschiebung der Azimutwinkel γ_{min} unter denen durch selektive Adsorption verursachte Minima erscheinen. (Fig. 46)

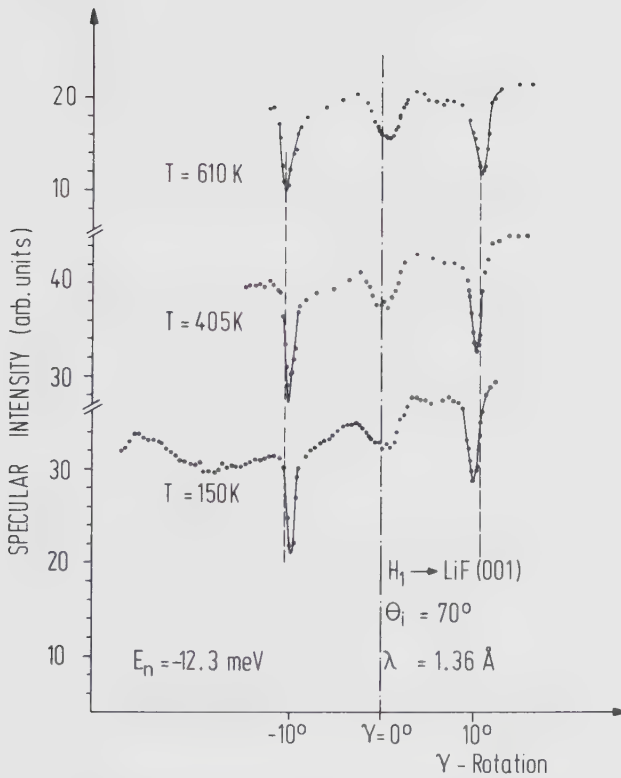


Fig. 46 Abhängigkeit der gespiegelt reflektierten H_1 -Intensität für die Streuung von H_1 an LiF-(001) vom Azimutwinkel γ für drei verschiedene Oberflächentemperaturen $T_{\text{SF}} = 150 \text{ K}$, $T_{\text{SF}} = 405 \text{ K}$ und $T_{\text{SF}} = 610 \text{ K}$; Die Lage der durch Übergang in einen Oberflächenbindungszustand mit Bindungsenergie $E_b = 12,3 \text{ meV}$ verursachten Minima ist temperaturabhängig. Einfallswinkel $\theta_i = 70^\circ$; Wellenlänge der einfallenden Atome $\lambda = 1,36 \text{ \AA}$

Entsprechend Gleichung (4.26) kann bei konstant gehaltenem Einfallswinkel Θ_i und konstanter Wellenlänge λ der einfallenden H_1 -Atome diese Verschiebung im Azimutwinkel nur durch eine Änderung der Bindungsenergie E_j der entsprechenden Oberflächenzustände oder durch Änderung der wirksamen Oberflächengitterkonstanten erklärt werden.

Die Bindungsenergie E_j wiederum hängt entsprechend Gleichung (4.34) von den Potentialparametern D und κ ab.

Geht man aus von einem Morsepotential mit Parameter D_0 und κ_0 für ein starres Oberflächengitter, so haben Cabrera et. al. [33] gezeigt, daß man bei Berücksichtigung der thermischen Bewegung der Oberflächenatome ebenfalls wieder ein Morsepotential erhält mit Parametern $D(T) \neq D_0$ und $\kappa(T) = \kappa_0$.

Für das Gas- Oberflächensystem $H_1/LiF-(001)$ zeigt sich jedoch, daß die damit berechnete Potentialänderung infolge der erhöhten Oberflächentemperatur erstens eine zu geringe Verschiebung im Azimutwinkel γ und zweitens eine Verschiebung entgegengesetzt zur experimentell gefundenen bewirkt.

Damit bleibt als zweite Möglichkeit nur noch eine temperaturabhängige Veränderung der wirksamen Oberflächen-Gitterkonstanten.

Setzt man eine thermische Ausdehnung an, entsprechend

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha_{SF} \Delta T_{SF} \quad \text{mit}$$

α_{SF} = Oberflächenausdehnungskoeffizient

ΔT_{SF} = Änderung der Oberflächentemperatur

so ergibt sich eine Verschiebung im Azimutwinkel γ_{min} mit der Temperatur in der richtigen Größenordnung und Richtung.

Eine genaue Auswertung ermöglicht die Bestimmung von α_{SF} und dessen Temperaturabhängigkeit. Das Ergebnis ist in Fig. 47 dargestellt. Zum Vergleich ist noch die Temperaturabhängigkeit des Volumenausdehnungskoeffizienten α_b angegeben.

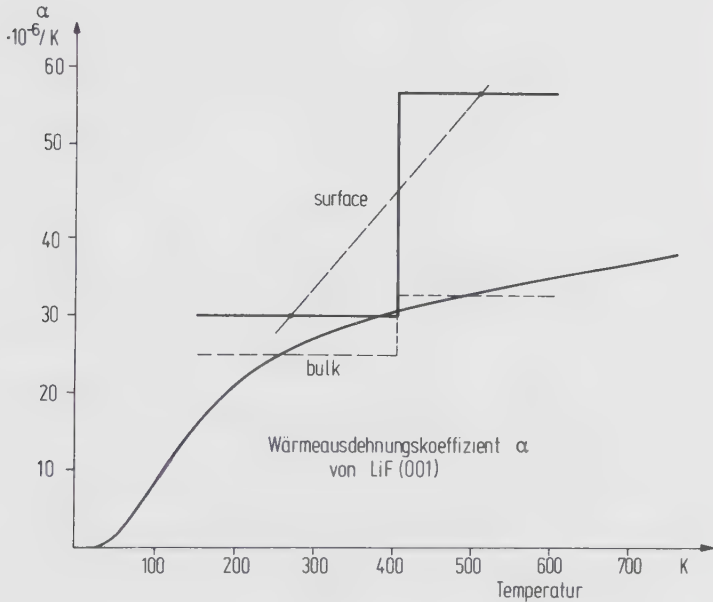


Fig. 47 Experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit des Oberflächenausdehnungskoeffizienten α_{SF} für LiF-(001)
Zum Vergleich ist noch die Temperaturabhängigkeit des Volumenausdehnungskoeffizienten α_b angegeben. Volumenwerte nach Landolt-Börnstein [64]

Für Streuflächentemperaturen kleiner als $T_{SF} = 200$ K sind Oberflächen- und Volumenausdehnungskoeffizient identisch.

Bei höheren Temperaturen erhält man eine mit der Temperatur zunehmende Abweichung des Oberflächenausdehnungskoeffizienten α_{SF} vom entsprechenden Volumenausdehnungskoeffizienten α_b .

Bei $T_{SF} = 500$ K ist α_{SF} annähernd doppelt so groß wie α_b .

$$\alpha_{SF} = (58 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_b = 32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Frühere Untersuchungen an NaF-(001) [13] ergaben ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen einen doppelten Wert des Oberflächenausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum entsprechenden Volumenwert. Auch mit LEED [65] wurden bereits Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten von Oberfläche und Volumen gemessen.

Die zunehmende Abweichung mit steigender Oberflächentemperatur zu größeren Oberflächenausdehnungskoeffizienten hin, verglichen mit den entsprechenden Volumenwerten, ist vermutlich eine Folge der schwächeren Bindung der Oberflächenatome im Vergleich zu den Volumenatomen.

A.II. Streuung von atomarem Wasserstoff an MgO-(001)

Spaltflächen

MgO besitzt eine relativ hohe Debye-Temperatur $T_D = 946$ K. Seine Gitterkonstante ist mit $4,21 \text{ \AA}$ vergleichbar mit der von LiF. Man erwartet daher für die Streuung von atomarem Wasserstoff an MgO-(001) Spaltflächen einen relativ hohen elastisch gestreuten Anteil der einfallenden H_1 -Intensität, zumal bereits mit H_2 -Molekülen Beugung an MgO-(001) beobachtet wurde.

Mit MgO-(001) sollte daher zum ersten Mal mit atomarem Wasserstoff an einer Spaltfläche gestreut werden, die nicht zu den Alkalihalogeniden gehört.

A.II.1 Oberflächenparameter und Streugeometrie

MgO kristallisiert im Kochsalzgitter. Es ist ziemlich spröde und daher gut parallel zu einer (001)-Ebene spaltbar. Als Spaltfläche erhält man im Idealfall das in Fig. 48 schematisch wiedergegebene quadratische Gitter aus Mg^{2+} -Ionen und O^{2-} -Ionen.

Die Streugeometrie ist dieselbe wie die in Fig. 7 für die Streuung an KCl-(001) angegeben.

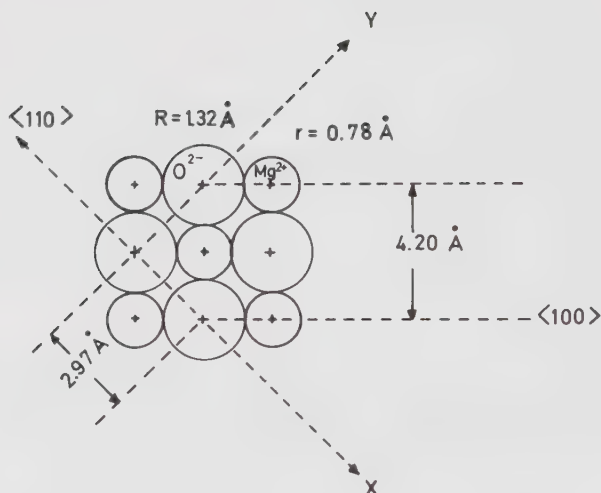


Fig. 48 Schematische Darstellung einer MgO-(001)
Spaltfläche
Ionenradien nach Goldschmidt [51]

A.II.2 Präparation der Streufläche

Als Ausgangsmaterial standen MgO-Spaltstücke von 20x10x10 mm³ unterschiedlichen Reinheitsgrades zur Verfügung (W & C Spicer Ltd.). Von diesen Spaltstücken wurde eine Scheibe von 20x10x2 mm³ abgespalten, mit der frischen Spaltfläche so eingebaut, daß diese als Streufläche wirkt und danach möglichst schnell angepumpt.

Als erstes wurden Streuversuche an Spaltflächen aus 4-N reinem MgO (d. h. Reinheitsgrad 99,99 %) vorgenommen. Kristalle dieses Reinheitsgrades waren optisch trüb und gelblich verfärbt.

Da die Herkunft dieser Trübung und etwaige Auswirkungen auf die aus diesen Kristallen gewonnenen Spaltflächen unbekannt war, wurden anschließend Streuversuche an Spaltflächen aus 3-N reinem MgO unternommen. Kristalle dieses Reinheitsgrades sind optisch klar und ohne jegliche Verfärbung.

A.II.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Bei allen MgO-(001) Streuflächen ohne Unterschied bezüglich ihres Reinheitsgrades konnte jedoch im Rahmen der Nachweisgrenze keinerlei gestreute H_1 -Intensität nachgewiesen werden. Nicht einmal die üblicherweise bei stark verschmutzten oder sehr rauen Oberflächen auftretende cos-förmige Verteilung der gestreuten Intensität wurde beobachtet.

Versuche durch Aufheizen bzw. Abkühlen der Streufläche auf 450 K bzw. 150 K und Änderung des Einfallswinkels das Streuverhalten zu ändern, blieben erfolglos. Unabhängig von diesen Parametern konnte immer nur für alle Streuwinkel ein konstantes, dem H_1 -Untergrund in der Streukammer entsprechendes Meßsignal erhalten werden. Ausheizen der Streufläche auf 750 K über längere Zeit brachte ebenfalls keine Änderung im Streuverhalten. Andererseits wurde bereits mit HD-Molekularstrahlen bei 298 K Beugung an einer im UHV gespaltenen MgO-(001) Spaltfläche für verschiedene Einfallswinkel zwischen 5° und 19° gemessen.[66] Dabei konnten neben Beugungsmaxima zusätzliche Maxima in der gestreuten Intensität aufgelöst werden, die dadurch entstehen, daß eine Umwandlung von kinetischer Energie der einfallenden Moleküle in Rotationsenergie und umgekehrt stattfindet.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Streuung von molekularem Wasserstoff und molekularem Deuterium an MgO-(001) erhalten.

Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Streuverhalten von atomarem und molekularem Wasserstoff an MgO-(001) Spaltflächen besteht im Ablauf von Oberflächenreaktionen ähnlich wie bei dem System H_1/ZnO .

Bei ZnO ist ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten gegenüber atomarem und molekularem Wasserstoff festzustellen. Atomarer Wasserstoff wird an der ZnO -Oberfläche als Donator gebunden und bewirkt eine Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit, molekularer Wasserstoff zeigt diesen Effekt nicht.

Diese Tatsache wird gerade bei der Verwendung von ZnO als selektivem Detektor für atomaren Wasserstoff ausgenutzt.[48] Da MgO bereits wie ZnO zu den Halbleitern gehört, sind ähnliche Oberflächenprozesse bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an MgO nicht auszuschließen.

Denkbar wären auch Oberflächenreaktionen, die zur Rekombination von atomarem zu molekularem Wasserstoff mit anschließender Desorption von H_2 führen. Molekularer Wasserstoff wird aber von dem als Detektor verwendeten ZnO nicht registriert.

Oberflächenreaktionen von atomarem Wasserstoff mit MgO -Puder unter Ausbildung von paramagnetischen Zentren sind mit Hilfe von Elektronenspinresonanz bereits nachgewiesen worden.[67]

Es ist jedoch fraglich, inwieweit sich die dort gefundenen Ergebnisse auf die Streuung von atomarem Wasserstoff an MgO-(001) Streuflächen übertragen lassen.

Eine Klärung dieser Fragen gelingt vielleicht mit geplanten Experimenten, die die Untersuchung des Systems H_1/ZnO mit Hilfe der Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) zum Ziel haben. Dabei könnten auch gleichzeitig Ergebnisse für das System H_1/MgO gewonnen werden.

L i t e r a t u r a n g a b e

- [1] O. Stern, Die Naturwissenschaften 17, 391 (1929)
- [2] I. Estermann und O. Stern, Z.Physik 61, 95 (1930)
- [3] I. Estermann, R. Frisch und O. Stern, Z.Physik 73, 348 (1931)
- [4] R. Frisch und O. Stern, Z. Physik 84, 430 (1933)
- [5] R. Frisch, Z. Physik 84, 443 (1933)
- [6] J. C. Crews, J. Chem. Phys. 37, 2004 (1962)
- [7] D. R. O'Keefe, R. L. Palmer, H. Saltsburg and J.N.Smith,Jr., J. Chem. Phys. 49, 5194 (1968)
- [8] D. R. O'Keefe, J. N. Smith, Jr., R. L. Palmer and H. Saltsburg, Surface Sci. 20, 27 (1970)
- [9] D. R. O'Keefe, J. N. Smith, Jr., R. L. Palmer and H. Saltsburg, J. Chem. Phys. 52, 4447 (1970)
- [10] S. S. Fisher and J. R. Bledsoe, J. Vac. Sci. Technol. 9, 814 (1972)
- [11] H. Hoinkes, H. Nahr and H. Wilsch, Surface Sci. 30, 363 (1972)
- [12] H. Hoinkes, H. Nahr and H. Wilsch, Surface Sxi. 33, 516 (1972)
- [13] H.-U. Finzel, H. Frank, H. Hoinkes, M. Luschka, H. Nahr, H. Wilsch and U. Wonka, Surface Sci. 49, 577 (1975)
- [14] H. Wilsch, H.-U. Finzel, H. Frank, H. Hoinkes and H. Nahr, Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt 2. 567 (1974)
- [15] H. Hoinkes, H.-U. Finzel, H. Frank, H. Nahr and H. Wilsch, Proc. 9th Internl. Symp. on Rarefies Gas Dynamics, 1974 Ed. by M.Becker, M. Fiebig DFVLR-Press, Porz- Wahn, Germany, Vol. II, p.E. 7 - 1
- [16] H. Hoinkes, H. Nahr and H. Wilsch, J. Chem. Phys. 58, 3931 (1973)
- [17] B. F. Mason and Brian R. Williams, J. Chem. Phys. 56, 1895 (1972)
- [18] B. F. Mason and Brian R. Williams, Surface Sci. 45, 141 (1974)

- [19] B. F. Mason and Brian R. Williams, J. Chem. Phys. 61, 2765 (1974)
- [20] B. Wood, B. F. Mason and B. R. Williams, J. Chem. Phys. 61, 1435 (1974)
- [21] J. A. Meyers and D. R. Frankl, Surface Sci. 51, 61 (1975)
- [22] G. Boato, P. Cantini and L. Mattera, Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surfaces, 1974 Japan j. Appl. Phys. Suppl.2, Pt. 2 1974, p. 549
- [23] G. Boato, P. Cantini, M. J. Cardillo and R. Tatarek, 4^e Symposium International sur les Jets Moleculaires, Cannes 1973
- [24] L. A. West and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 57, 5143 (1972)
- [25] S. S. Fisher, O. F. Hagen and R. G. Wilmoth, J. Chem. Phys. 49 1562 (1968)
- [26] L. A. West and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 54, 2864 (1971)
- [27] R. B. Subbara and D. R. Miller, J. Vacuum Sci. Technol. 9, 808 (1972)
- [28] S. E. Houston and D. R. Frankl, J. Chem. Phys. 60, 3268 (1974)
- [29] S. Yamamoto and R. E. Stickney, J. Chem. Phys. 53 , 1594 (1970)
- [30] W. H. Weinberg and R. P. Merrill, J. Chem. Phys. 56, 2893 (1972)
- [31] A. G. Stoll, D. L. Smith and R. P. Merrill, J. Chem. Phys. 54 163 (1971)
- [32] D. V. Tendulkar and R. E. Stickney, Surface Sci. 27, 516 (1971)
- [33] N. Cabrera, V. Celli, F. O. Goodman and R. Manson, Surface Sci. 19, 67 (1970)
- [34] A. Tsuchida, Surface Sci. 14, 375 (1969)
- [35] F. O. Goodman, Surface Sci. 19, 93 (1970)
- [36] F. O. Goodman, J. Chem. Phys. 53, 2281 (1970)
- [37] F. O. Goodman and J. D. Gillerlain, J. Chem. Phys. 54, 3077 (1971)

- [38] F. O. Goodman, Surface Sci. 27, 157 (1971)
- [39] F. O. Goodman, J. Chem. Phys. 55, 5742 (1971)
- [40] F. O. Goodman, Surface Sci. 30, 1 (1972)
- [41] U. Garibaldi, A.C. Levi, R. Spadacini and G. E. Tommei, Surface Sci. 48, 649 (1975)
- [42] George Wolken Jr., J. Chem. Phys. 58, 3047 (1973)
- [43] J. R. Bledsoe and Sam S. Fisher, Surface Sci. 46, 129 (1974)
- [44] W. T. Berg and J. A. Morrison Proc. Roy. Soc. (London), ser. A, 242, 467, 478 (1957)
- [45] H. Ibach, Phys. Rev. Let, 27, 253 (1971)
- [46] H. Hoinkes, Dissertation Erlangen 1972
- [47] H.-U. Finzel, Diplomarbeit Erlangen 1973 unveröffentlicht
- [48] K. Haberecker, E. Mollwo, H. Schreiber, H. Hoinkes, H. Nahr, P. Lindner and H. Wilsch, Nucl. Instr. Meth. 57, 22 (1967)
- [49] H. Nahr, Diplomarbeit Erlangen 1966 unveröffentlicht
- [50] H. Nahr, Dissertation Erlangen 1972
- [51] W. E. Addison, Structural Principles in Inorganic Compounds, Longmans, Green and Co. Ltd., London
- [52] J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Nahr and H. Wilsch, Surface Sci. 54, 393 (1976)
- [53] H. Kaarmann, private Mitteilung
- [54] J. L. Beeby, J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 359 (1971)
- [55] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28, 333 (1932)
- [56] J. Bardeen, Phys. Rev. 58, 727 (1940)
- [57] H. Margenau and W. G. Pollard, Phys. Rev. 60, 128 (1941)
- [58] W. C. Stwalley, J. Chem. Phys. 63, 3062 (1975)
- [59] J. A. Meyers Dissertation 1975 Pennsylvania State University
- [60] Reinhard Schinke and J. Peter Toennies, J. Chem. Phys. 62, 4871 (1975)
- [61] W. S. Liu, J. Chem. Phys. 59, 2490 (1973)
- [62] W. Eastes and Jimmie D. Doll, J. Chem. Phys. 60, 297 (1974)

- [63] H. Kaarmann, Diplomarbeit 1975 Erlangen unveröffentlicht
- [64] Landolt Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus
Physik Chemie Astronomie, Band II, 1. Teil, S. 479
- [65] B.A. Nesterenko, A. D. Borodkin and O. V. Snitko,
Sov. Phys. Solid State 15, 1731 (1974)
- [66] R. Grant Rowe and Gert Ehrlich, J. Chem. Phys. 62,
735 (1975)
- [67] P. Svejda, R. Haul, D. Mihežić and R. N. Schindler,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische
Chemie (früher Zeitschrift für Elektrotechnik)
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1975, S. 71

Herrn Wiss. Rat und Priv. Doz. Dr. H. Wilsch danke ich für die Überlassung dieser interessanten Arbeit und für viele Anregungen während ihrer Durchführung.

Herrn Dr. H. Hoinkes und Herrn Dr. H. Nahr danke ich für viele fördernde Diskussionen.

Den übrigen Mitgliedern der Gruppe Oberflächen- und Atomstrahlphysik danke ich für stete Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit, insbesondere Herrn Dipl. Phys. H. Kaarmann für die Hilfe bei den SIMS - Messungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Helmut Frank

geb. am	20. 12. 1947
in	Nürnberg
Eltern:	Kaufmann Erich Frank und Ehefrau Marie-Luise Frank, geb. Schmidt
Familienstand:	verheiratet mit Sybille Frank, geb. Eckardt
Schulen:	1954 - 1958 Volksschule Nürnberg 1958 - 1967 Martin-Behaim-Gymnasium in Nürnberg
Studium:	1967 - 1973 Studium der Physik an der Universität Erlangen- Nürnberg
Prüfungen:	27. 2. 1970 Diplom-Vorprüfung in Physik 20. 2. 1973 Diplom-Hauptprüfung in Physik
Stellungen:	1973 - 1976 wissenschaftl. Hilfskraft seit 1. 1. 1976 Wiss. Angestellter (DFG)

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990